现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编　游长江

橡胶助剂

XIANGJIAO ZHUJI

刘安华　游长江　编著

化学工业出版社

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编　游长江

橡胶助剂

XIANGJIAO ZHUJI

■ 刘安华　游长江　编著

湖北工业大学图书馆
01325129
湖北工业大学图书馆
藏书专用章

化学工业出版社
·北京·

本书主要从硫化体系、防护体系、黏合体系、增塑剂、其他橡胶助剂、助剂与环保六个方面系统介绍了各种助剂的化学名称、分子结构、特性、用途及近年来的一些新的研究成果。

本书可供从事橡胶制品科研、设计、生产、应用、管理等方面人员使用，也可供高等院校、高职院校、中专学校有关专业的教师、学生阅读和参考。

图书在版编目（CIP）数据

橡胶助剂/刘安华，游长江编著. —北京：化学工业出版社，2012.8

（现代橡胶技术丛书）

ISBN 978-7-122-14640-3

Ⅰ. 橡…　Ⅱ. ①刘…②游…　Ⅲ. ①橡胶助剂　Ⅳ. ①TQ330.38

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 139024 号

责任编辑：赵卫娟　　　　文字编辑：冯国庆

责任校对：宋　夏　　　　装帧设计：韩　飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）

印　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装　　订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm　1/16　印张 27¼　字数 541 千字　2012 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899

网　　址：http://www.cip.com.cn

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：78.00 元

版权所有　违者必究

前　言

橡胶助剂是橡胶工业中一类重要的化工产品，对于橡胶工业的发展具有十分重要的作用。1493 年哥伦布在美洲新大陆发现了天然橡胶，但是，直到 1839 年固特异发现硫黄可使橡胶交联才使橡胶有了使用价值，而硫黄作为硫化剂一直沿用至今。后来，随着橡胶助剂新品种的开发，橡胶产品的性能不断提高。

随着我国汽车工业、轮胎工业的迅猛发展，我国橡胶助剂工业也得到快速发展。目前，我国汽车产量、轮胎产量、耗胶数量和橡胶助剂产量等指标均居全球首位，成为全球橡胶助剂生产与消费的第一大国。

子午线轮胎的技术进步推动了加工型橡胶助剂产品的应用。随着新的橡胶加工工艺的发展，各类加工助剂如增塑剂、分散剂、均匀剂、流动助剂、增黏树脂等产品将保持稳定增长。具有特种功能的橡胶助剂如黏合剂、偶联剂、高热稳定性不溶性硫黄等发展迅速。

目前，在橡胶原材料品种基本稳定的情况下，橡胶助剂已经成为橡胶工业产品结构和性能调节的“魔方”。所以，了解橡胶助剂的来源、性能、使用方法及其对橡胶制品性能和环境的影响，对于正确使用橡胶助剂和充分发挥橡胶制品的功能是非常必要的。

本书从硫化体系、防护体系、黏合体系、增塑剂、其他橡胶助剂、助剂与环保六个方面阐述了橡胶各类助剂的性能、使用特征和环境保护要点。第 1 章硫化体系由邱志文编写；第 2 章防护体系由钟燕辉编写；第 3 章黏合体系由涂华锦和关安展编写；第 4 章增塑剂由陈绍军编写；第 5 章其他橡胶助剂由王凌云编写；第 6 章助剂与环保由刘安华编写。全书由刘安华、游长江审定。

本书在编写过程中，参阅了大量的现行有效国家标准和其他技术资料，并得到华南理工大学、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等单位及其专家、教授、工程技术人员的大力支持和帮助。由于参加编写的单位和个人很多，在此恕不一一列举，仅向他们表示衷心的感谢。

尽管全书经过认真校订，但由于编写人员多、资料来源与编者水平的局限，难免有疏漏之处，敬请读者指正。

编　者

2012 年 5 月

目 录

第 1 章 硫化体系 …… 1
1.1 含硫黄硫化剂的种类及应用 …… 2
1.1.1 硫黄及其应用 …… 2
1.1.1.1 硫黄粉 …… 3
1.1.1.2 不溶性硫 …… 3
1.1.2 硒及其应用 …… 4
1.1.3 碲及其应用 …… 4
1.1.4 多硫化物及其应用 …… 5
1.1.4.1 一氯化硫 …… 5
1.1.4.2 二氯化硫 …… 6
1.1.4.3 硫化剂 DTDM …… 6
1.1.4.4 四硫化二吗啉 …… 7
1.1.4.5 二硫化-N,N'-二己内酰胺 …… 7
1.1.4.6 三硫化双(二乙基硫代磷酰) …… 7
1.1.4.7 烷基苯酚一硫化物 …… 8
1.1.4.8 烷基苯酚二硫化物 …… 8
1.1.4.9 硫化剂 VA-7 …… 8
1.1.4.10 二环己基四硫代二嗪 …… 9
1.1.4.11 硅-69 …… 9
1.2 非硫黄硫化剂的种类及其应用 …… 9
1.2.1 有机过氧化物及其应用 …… 10
1.2.1.1 硫化剂 BPO …… 10
1.2.1.2 双对氯过氧化苯甲酰 …… 10
1.2.1.3 硫化剂 DCBP …… 11
1.2.1.4 硫化剂 DTBP …… 11
1.2.1.5 硫化剂双 25 …… 12
1.2.1.6 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基-3-己炔 …… 12
1.2.1.7 硫化剂 DCP …… 13
1.2.1.8 1,4-双叔丁基过氧异丙基苯 …… 14
1.2.1.9 过氧化氢异丙苯 …… 14
1.2.1.10 叔丁基碳酸异丙酯 …… 14
1.2.1.11 1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷 …… 15
1.2.1.12 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷 …… 15
1.2.1.13 过苯甲酸叔丁酯 …… 15
1.2.1.14 叔丁基异丙苯基过氧化物 …… 16

1.2.1.15 3,3-双(叔丁基过氧)丁酸乙酯 …… 16
1.2.1.16 4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯 …… 17
1.2.1.17 丁二醇(2-甲基丙烯酸)酯 …… 17
1.2.1.18 三羟甲基丙烷三(2-甲基丙烯酸)酯 …… 17
1.2.1.19 六甲基-N,N'-(叔丁基过氧化碳酸酯) …… 18
1.2.1.20 2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷 …… 18
1.2.1.21 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酸)己烷 …… 18
1.2.1.22 2,2-双(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷 …… 19
1.2.1.23 1,3-双(2-叔丁基过氧基异丙基)苯 …… 19
1.2.2 金属氧化物及其应用 …… 19
1.2.2.1 锌氧粉 …… 19
1.2.2.2 氧化镁 …… 20
1.2.2.3 一氧化铅 …… 21
1.2.2.4 氧化钙 …… 21
1.2.3 苯醌、苯醌衍生物及其应用 …… 22
1.2.3.1 对苯醌二肟 …… 22
1.2.3.2 硫化剂 DGM …… 22
1.2.3.3 四氯代对苯醌 …… 23
1.2.4 合成树脂及其应用 …… 23
1.2.4.1 对叔丁基苯酚甲醛树脂 …… 23
1.2.4.2 对叔辛基苯酚甲醛树脂 …… 24
1.2.4.3 溴甲基羟甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂 …… 25
1.2.4.4 溴甲基对叔丁基苯酚甲醛树脂 …… 25
1.2.4.5 溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂 …… 26
1.2.4.6 苯酚甲醛树脂 …… 26
1.2.4.7 烷基苯酚甲醛 …… 26
1.2.4.8 含硫的烷基酚醛树脂 …… 27
1.2.4.9 镁螯合的对叔丁基酚醛树脂 …… 27
1.2.4.10 苯酚二醇树脂 …… 28
1.2.4.11 2,6-二羟甲基-4-氯代苯酚树脂 …… 28
1.2.4.12 蜜胺甲醛树脂 …… 28
1.2.5 胺类化合物及其应用 …… 28
1.2.5.1 三亚乙基四胺 …… 28
1.2.5.2 四亚乙基五胺 …… 29
1.2.5.3 N,N'-双呋喃亚甲基-1,6-亚己基二亚胺 …… 29
1.2.5.4 硫化剂 MOCA …… 29
1.2.5.5 对,对'-二氨基二苯基甲烷 …… 30
1.2.5.6 N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺 …… 30
1.3 促进剂种类及其应用 …… 31
1.3.1 概述 …… 31
1.3.1.1 促进剂概述 …… 31
1.3.1.2 促进剂的分类 …… 32

1.3.1.3 促进剂的功能与选用 …… 32
1.3.2 秋兰姆类促进剂及其应用 …… 33
1.3.2.1 促进剂 TMTM …… 33
1.3.2.2 一硫化四丁基秋兰姆 …… 33
1.3.2.3 促进剂 TMTD …… 34
1.3.2.4 双硫醒 …… 35
1.3.2.5 促进剂 TBTD …… 35
1.3.2.6 促进剂 TRA …… 36
1.3.2.7 促进剂 PMTM …… 36
1.3.2.8 二硫化双五亚甲基秋兰姆 …… 37
1.3.2.9 促进剂 J-75 …… 37
1.3.2.10 二硫化二乙基二苯基秋兰姆 …… 38
1.3.2.11 四硫代四甲基秋兰姆 …… 38
1.3.2.12 六硫化双五亚甲基秋兰姆 …… 39
1.3.3 噻唑类促进剂及其应用 …… 39
1.3.3.1 促进剂 M …… 39
1.3.3.2 促进剂 DM …… 40
1.3.3.3 促进剂 MH …… 41
1.3.3.4 2-硫醇基苯并噻唑钠盐 …… 41
1.3.3.5 2-硫醇基苯并噻唑钾盐 …… 41
1.3.3.6 2-硫醇基苯并噻唑铜盐 …… 42
1.3.3.7 促进剂 MZ …… 42
1.3.3.8 促进剂 DBM …… 43
1.3.3.9 1,3-双(2-苯并噻唑基硫醇甲基)脲 …… 43
1.3.3.10 1-(*N*,*N*-二乙基氨甲基)-2-苯并噻唑基硫酮 …… 43
1.3.3.11 2-硫醇基噻唑啉 …… 44
1.3.3.12 四氢噻唑-2-硫酮 …… 44
1.3.4 次磺酰胺类促进剂及其应用 …… 44
1.3.4.1 促进剂 NS …… 44
1.3.4.2 促进剂 DIBS …… 45
1.3.4.3 促进剂 CZ …… 45
1.3.4.4 促进剂 DZ …… 46
1.3.4.5 促进剂 NOBS …… 47
1.3.4.6 促进剂 DS …… 47
1.3.4.7 促进剂 AZ …… 48
1.3.4.8 促进剂 OTOS …… 49
1.3.4.9 促进剂 26 …… 49
1.3.4.10 *N*-叔辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺 …… 50
1.3.4.11 *N*,*N*-二甲基-4-苯并噻唑次磺酰胺 …… 50
1.3.4.12 *N*,*N'*-双(2-苯并噻唑硫代)环己胺 …… 51
1.3.4.13 *N*-六亚甲基-2-苯并噻唑次磺酰胺 …… 51
1.3.4.14 *N*-亚糠基-2-苯并噻唑次磺酰胺 …… 51

1.3.5 黄原酸盐促进剂及其应用 …… 52
1.3.5.1 促进剂 SIP …… 52
1.3.5.2 促进剂 ZIP …… 52
1.3.5.3 促进剂 ZBX …… 53
1.3.5.4 促进剂 DIP …… 53
1.3.5.5 促进剂 CPB …… 54
1.3.5.6 促进剂 ZEX …… 54
1.3.5.7 促进剂 KBX …… 54
1.3.6 胍类促进剂及其应用 …… 55
1.3.6.1 促进剂 D …… 55
1.3.6.2 促进剂 DOTG …… 55
1.3.6.3 促进剂 TPG …… 56
1.3.6.4 邻甲苯基二胍 …… 56
1.3.6.5 *N*-苯基-*N*′-甲苯基-*N*″-二甲苯基胍 …… 57
1.3.6.6 苯基邻甲苯基胍 …… 57
1.3.6.7 邻苯二酚硼酸二邻甲苯基胍盐 …… 58
1.3.6.8 苯二甲酸二苯胍 …… 58
1.4 活性剂及其应用 …… 59
1.4.1 氧化锌及其应用 …… 60
1.4.2 硬脂酸及其应用 …… 60
1.4.3 轻质氧化镁及其应用 …… 61
1.4.4 氯化亚锡及其应用 …… 61
1.4.5 一氧化铅及其作用 …… 61
1.4.6 有机锌 …… 61
1.5 抗硫化返原助剂 …… 62
1.5.1 后硫化稳定剂 HTS …… 62
1.5.2 抗硫化返原剂 Perkalink 900 …… 63
1.5.3 Aktivator 73 …… 63
1.5.4 平衡硫化体系 …… 64
1.5.5 其他抗硫化返原剂 …… 65
参考文献 …… 65
第 2 章 防护体系 …… 66
2.1 概述 …… 66
2.2 抗降解剂的性能 …… 67
2.2.1 变色和污染 …… 67
2.2.2 挥发性 …… 67
2.2.3 溶解性和迁移性 …… 68
2.2.4 化学稳定性 …… 68
2.2.5 物理形式 …… 69
2.2.6 抗降解的用量 …… 69
2.2.7 抗降解剂对橡胶性能的影响 …… 69
2.3 抗降解剂的类型及应用 …… 70

2.3.1 无污染、不变色的抗氧剂 …… 70
2.3.1.1 防老剂 264 …… 70
2.3.1.2 防老剂 SP …… 71
2.3.1.3 防老剂 2246 …… 72
2.3.1.4 防老剂 2246-S …… 74
2.3.1.5 防老剂 DOD …… 75
2.3.1.6 防老剂 Alba …… 76
2.3.1.7 防老剂 BBM …… 77
2.3.1.8 防老剂 W-300 …… 77
2.3.1.9 防老剂 300 …… 78
2.3.1.10 防老剂 CA …… 79
2.3.1.11 防老剂 330 …… 80
2.3.1.12 防老剂 MB …… 81
2.3.1.13 防老剂 MBZ …… 83
2.3.1.14 防老剂 TNP …… 84
2.3.1.15 防老剂 168 …… 85
2.3.1.16 防老剂 DBH …… 85
2.3.1.17 防老剂 CEA …… 86
2.3.1.18 抗氧剂 1093 …… 87
2.3.1.19 防老剂 CMA …… 88
2.3.1.20 防老剂 DNP …… 89
2.3.1.21 防老剂 1076 …… 90
2.3.1.22 防老剂 1010 …… 91
2.3.1.23 防老剂 TPL …… 92
2.3.1.24 防老剂 DSTP …… 93
2.3.1.25 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸双十八酯 …… 94
2.3.2 污染和变色的抗氧剂 …… 94
2.3.2.1 防老剂 A …… 94
2.3.2.2 防老剂 RD …… 95
2.3.2.3 防老剂 AW …… 97
2.3.2.4 防老剂 FR …… 98
2.3.2.5 防老剂 AM …… 99
2.3.2.6 防老剂 BLE …… 100
2.3.2.7 防老剂 DFC-34 …… 101
2.3.2.8 防老剂 KY-405 …… 102
2.3.2.9 防老剂 ODA …… 103
2.3.2.10 防老剂 350 …… 104
2.3.2.11 防老剂 WH-02(HS-911) …… 105
2.3.2.12 防老剂 4010 …… 106
2.3.2.13 防老剂 4010NA …… 107
2.3.2.14 防老剂 4020 …… 108
2.3.2.15 防老剂 4030 …… 109

2.3.2.16 防老剂 4050 …… 110
2.3.2.17 防老剂 H …… 111
2.3.2.18 防老剂 PPD-B …… 111
2.3.2.19 防老剂 AH …… 113
2.3.2.20 防老剂 G-1 …… 114
2.3.3 抗臭氧剂 …… 114
2.3.3.1 防老剂 288 …… 114
2.3.3.2 防老剂 688 …… 115
2.3.3.3 防老剂 8PPD …… 116
2.3.3.4 防老剂 TPPD …… 117
2.3.3.5 防老剂 DTPD …… 118
2.3.3.6 防老剂 NBC …… 119
2.3.3.7 防护蜡 …… 120
2.3.4 抗金属毒性 …… 121
2.4 抗降解剂的作用机理 …… 122
2.4.1 橡胶的化学防护作用机理 …… 122
2.4.1.1 橡胶的热氧老化机理 …… 122
2.4.1.2 橡胶的化学防护作用机理 …… 123
2.4.2 橡胶的物理防护作用机理 …… 125
2.4.2.1 橡胶的臭氧老化 …… 125
2.4.2.2 橡胶的物理防护作用机理 …… 126
2.4.3 并用机理及其协同效应 …… 126
2.4.3.1 对抗效应 …… 126
2.4.3.2 加和效应 …… 127
2.4.3.3 协同效应 …… 127
参考文献 …… 129
第 3 章 黏合体系 …… 130
3.1 概述 …… 130
3.1.1 概念 …… 130
3.1.1.1 胶黏剂 …… 130
3.1.1.2 键合剂 …… 131
3.1.1.3 黏合促进剂 …… 131
3.1.1.4 浸渍黏合剂 …… 131
3.1.1.5 增黏剂 …… 131
3.1.2 分类 …… 132
3.1.3 黏合力 …… 132
3.1.3.1 化学键力 …… 132
3.1.3.2 分子间作用力 …… 133
3.1.3.3 界面静电引力 …… 134
3.1.3.4 机械作用力 …… 134
3.1.4 黏合机理 …… 134
3.1.4.1 胶黏剂的黏合机理 …… 134

3.1.4.2 HRH 直接黏合体系 …… 135
3.1.4.3 RFL 浸渍体系黏合机理 …… 139
3.1.4.4 Pexul-RFL 浸渍体系黏合机理 …… 142
3.1.4.5 钴盐促进黏合的作用 …… 142
3.1.5 白炭黑在黏合中的作用 …… 144
3.1.5.1 白炭黑的化学结构 …… 144
3.1.5.2 白炭黑在黏合中的作用 …… 145
3.2 钴盐体系 …… 146
3.2.1 环烷酸钴 RC-N10 …… 148
3.2.2 新癸酸钴 RC-D20 …… 149
3.2.3 硼酰化钴 RC-B23、RC-B16 …… 150
3.2.4 硬脂酸钴 …… 152
3.3 间-甲-白-钴体系 …… 152
3.3.1 间苯二酚给予体 …… 154
3.3.1.1 黏合剂 R …… 154
3.3.1.2 黏合剂 RS …… 155
3.3.1.3 黏合剂 RS-11 …… 156
3.3.1.4 黏合剂 R-80 …… 157
3.3.1.5 黏合剂 RL …… 157
3.3.1.6 黏合剂 RF …… 158
3.3.1.7 黏合剂 RE …… 159
3.3.1.8 黏合剂 RK …… 160
3.3.1.9 黏合剂 RH …… 160
3.3.2 亚甲基给予体 …… 161
3.3.2.1 HMTA …… 161
3.3.2.2 黏合剂 H-80 …… 162
3.3.2.3 黏合剂 A …… 163
3.3.2.4 黏合剂 RA …… 164
3.3.2.5 黏合剂 AB-30 …… 165
3.3.2.6 黏合剂 Rq …… 165
3.3.2.7 黏合剂 RC …… 166
3.3.2.8 黏合剂 CS963 …… 167
3.3.2.9 黏合剂 CS964 …… 167
3.3.3 白炭黑 …… 168
3.3.4 有机钴盐 …… 169
3.4 三嗪黏合剂 …… 170
3.4.1 黏合剂 TAR …… 170
3.4.2 黏合剂 TZ …… 171
3.4.3 黏合剂 AIR-1 …… 171
3.4.4 黏合剂 AIR-101 …… 172
3.5 浸渍黏合剂 …… 172
3.5.1 RFL 浸渍黏合体系 …… 172

3.5.1.1 间苯二酚型 RFL 浸渍体系 …… 173
3.5.1.2 间苯二酚树脂型 RFL 浸渍体系 …… 174
3.5.2 Pexul-RFL 浸渍黏合体系 …… 175
3.5.2.1 黏合剂 Pexul …… 175
3.5.2.2 Pexul-RFL …… 176
3.5.3 封端型异氰酸酯-RFL 浸渍黏合体系 …… 177
3.6 胶黏剂 …… 178
3.6.1 概述 …… 178
3.6.1.1 基料 …… 178
3.6.1.2 固化剂 …… 179
3.6.1.3 溶剂 …… 179
3.6.1.4 增塑剂 …… 180
3.6.1.5 填料 …… 180
3.6.1.6 偶联剂 …… 181
3.6.1.7 其他辅助材料 …… 182
3.6.1.8 胶黏剂工业的发展趋势 …… 183
3.6.2 偶联剂 …… 184
3.6.2.1 硅烷类偶联剂概述 …… 185
3.6.2.2 硅烷偶联剂 SG-Si 1289 …… 185
3.6.2.3 硅烷偶联剂 SG-Si 996 …… 186
3.6.2.4 硅烷偶联剂 SG-Si 998 …… 187
3.6.2.5 硅烷偶联剂 RSi-B …… 187
3.6.2.6 钛酸酯类偶联剂概述 …… 188
3.6.3 环氧树脂胶黏剂 …… 188
3.6.3.1 环氧 65-01 胶黏剂 …… 189
3.6.3.2 环氧 65-02 胶黏剂 …… 189
3.6.4 环氧橡胶胶黏剂 …… 189
3.6.5 氯化橡胶胶黏剂 …… 190
3.6.6 天然胶乳胶黏剂 …… 191
3.6.7 溶剂型天然橡胶胶黏剂 …… 192
3.6.8 PMMA 接枝天然橡胶胶黏剂 …… 192
3.6.9 环化天然橡胶胶黏剂 …… 193
3.6.10 溶剂型氯丁橡胶胶黏剂 …… 193
3.6.11 胶乳型氯丁橡胶胶黏剂 …… 193
参考文献 …… 194

第 4 章 增塑剂 …… 195
4.1 概述 …… 195
4.1.1 增塑剂的定义、分类与性质 …… 195
4.1.2 增塑剂的结构与作用 …… 196
4.1.3 增塑剂的增塑机理 …… 196
4.1.3.1 对抗塑化作用的主要因素 …… 196
4.1.3.2 物理增塑机理 …… 197

4.1.3.3 化学增塑机理 …… 198
4.2 增塑剂Ⅰ …… 199
4.2.1 邻苯二甲酸酯类 …… 199
4.2.1.1 邻苯二甲酸二甲酯 …… 199
4.2.1.2 邻苯二甲酸二乙酯 …… 200
4.2.1.3 邻苯二甲酸二丙酯 …… 200
4.2.1.4 邻苯二甲酸二正丁酯 …… 201
4.2.1.5 邻苯二甲酸二异丁酯 …… 202
4.2.1.6 邻苯二甲酸二戊酯 …… 203
4.2.1.7 邻苯二甲酸二己酯 …… 203
4.2.1.8 邻苯二甲酸二辛酯 …… 204
4.2.1.9 邻苯二甲酸二壬酯 …… 205
4.2.1.10 邻苯二甲酸二癸酯 …… 205
4.2.1.11 邻苯二甲酸双十三烷酯 …… 206
4.2.1.12 邻苯二甲酸二苯酯 …… 207
4.2.1.13 邻苯二甲酸二苄酯 …… 208
4.2.1.14 邻苯二甲酸二(甲基环己)酯 …… 208
4.2.1.15 邻苯二甲酸丁·苄酯 …… 209
4.2.1.16 邻苯二甲酸异辛·异癸酯 …… 209
4.2.1.17 邻苯二甲酸正辛·正癸酯 …… 210
4.2.1.18 邻苯二甲酸 C_6～C_{10} 正构醇混合酯 …… 211
4.2.1.19 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯 …… 211
4.2.1.20 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 …… 212
4.2.1.21 邻苯二甲酸丁酯甘醇酸丁酯 …… 213
4.2.1.22 邻苯二甲酸乙酯甘醇酸乙酯 …… 213
4.2.1.23 邻苯二甲酸甲酯甘醇酸乙酯 …… 214
4.2.1.24 邻苯二甲酸双(乙氧基乙氧基乙)酯 …… 214
4.2.2 脂肪族二元酸酯 …… 215
4.2.2.1 己二酸二丁酯 …… 215
4.2.2.2 己二酸二异丁酯 …… 216
4.2.2.3 己二酸二异辛酯 …… 217
4.2.2.4 己二酸二异癸酯 …… 217
4.2.2.5 己二酸二(甲基环己)酯 …… 218
4.2.2.6 己二酸丁·苄酯 …… 219
4.2.2.7 己二酸辛·苄酯 …… 219
4.2.2.8 己二酸二(丁氧基乙)酯 …… 220
4.2.2.9 己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯 …… 221
4.2.2.10 壬二酸二(2-乙基己)酯 …… 221
4.2.2.11 壬二酸二异辛酯 …… 222
4.2.2.12 壬二酸二(2-乙基丁)酯 …… 222
4.2.2.13 癸二酸二甲酯 …… 223
4.2.2.14 癸二酸二丁酯 …… 224

4.2.2.15 癸二酸二(2-乙基己)酯 …… 224
4.2.2.16 癸二酸二仲辛酯 …… 225
4.2.2.17 癸二酸二己酯 …… 226
4.2.2.18 癸二酸二苄酯 …… 226
4.2.2.19 癸二酸二丁氧基乙酯 …… 227
4.2.3 磷酸酯 …… 227
4.2.3.1 磷酸三乙酯 …… 228
4.2.3.2 磷酸三丁酯 …… 228
4.2.3.3 磷酸三(2-乙基己)酯 …… 229
4.2.3.4 磷酸三甲苯酯 …… 230
4.2.3.5 磷酸三苯酯 …… 230
4.2.3.6 磷酸三(丁氧基乙)酯 …… 231
4.2.3.7 磷酸三(2-氯代乙)酯 …… 232
4.2.3.8 磷酸二(2,3-二氯丙基)辛酯 …… 232
4.2.3.9 磷酸三(二甲苯)酯 …… 233
4.2.4 环氧化合物 …… 234
4.2.4.1 环氧大豆油 …… 234
4.2.4.2 环氧大豆油酸辛酯 …… 235
4.2.4.3 环氧亚麻籽油 …… 235
4.2.4.4 环氧硬脂酸丁酯 …… 236
4.2.4.5 环氧硬脂酸辛酯 …… 237
4.2.4.6 环氧妥尔油酸辛酯 …… 237
4.2.4.7 环氧油酸癸酯 …… 238
4.2.4.8 环氧化甘油三酯 …… 238
4.2.4.9 环氧妥尔油酸酯 …… 238
4.2.4.10 环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 …… 239
4.2.5 聚合型增塑剂 …… 240
4.2.5.1 聚癸二酸丙二醇酯 …… 240
4.2.5.2 聚己二酸二元醇酯(1) …… 240
4.2.5.3 聚己二酸二元醇酯(2) …… 241
4.2.5.4 聚己二酸二元醇酯(3) …… 241
4.2.5.5 聚己二酸二元醇酯(4) …… 242
4.2.5.6 聚己二酸二元醇酯(5) …… 242
4.2.5.7 己二酸聚酯 …… 242
4.2.5.8 聚癸二酸二元醇酯 …… 243
4.2.5.9 Plastolein 系列 …… 243
4.2.5.10 Hexaplas 系列 …… 243
4.2.5.11 聚己二酸双季戊四醇酯(1) …… 244
4.2.5.12 聚己二酸双季戊四醇酯(2) …… 244
4.2.5.13 合成 KI 沥青 …… 245
4.2.5.14 聚己二酸丁二醇酯 …… 245
4.2.6 苯多酸酯 …… 245

4.2.6.1 偏苯三酸三辛酯 …… 246
4.2.6.2 偏苯三酸三正辛酯 …… 246
4.2.6.3 偏苯三酸三异辛酯 …… 247
4.2.6.4 偏苯三酸三异癸酯 …… 247
4.2.6.5 偏苯三酸三仲辛酯 …… 248
4.2.6.6 偏苯三酸三异壬酯 …… 248
4.2.6.7 偏苯三酸三正己酯 …… 249
4.2.6.8 偏苯三酸庚·壬酯 …… 249
4.2.6.9 均苯四酸酯 …… 249
4.2.6.10 均苯四酸四正丁酯 …… 250
4.2.6.11 偏苯三酸三正烷基混合酯 …… 250
4.2.6.12 偏苯三酸二异辛·单异癸酯 …… 251
4.2.7 含氯增塑剂 …… 251
4.2.7.1 氯化石蜡 40 …… 252
4.2.7.2 氯化石蜡 52 …… 252
4.2.7.3 氯化石蜡 70 …… 253
4.2.7.4 五氯硬脂酸甲酯 …… 253
4.2.7.5 氯化甲氧基化油酸甲酯 …… 254
4.2.7.6 氯代联苯 …… 254
4.2.7.7 氯化萘 …… 254
4.2.7.8 氯代烷基磺酸苯酯与氯化石蜡的混合物 …… 255
4.2.7.9 其他氯化石蜡-Unichlor 系列 …… 255
4.2.8 烷基磺酸酯 …… 255
4.2.8.1 邻·对甲苯磺酰胺 …… 256
4.2.8.2 *N*-乙基邻·对甲苯磺酰胺 …… 256
4.2.8.3 *N*-环己基对甲苯磺酰胺 …… 257
4.2.8.4 邻·对甲苯乙基磺酰胺 …… 257
4.2.8.5 *N*-乙基对甲苯磺酰胺 …… 257
4.2.8.6 磺酰胺-甲醛树脂 …… 258
4.2.8.7 烷基磺酰苯酯 …… 258
4.2.8.8 对甲苯磺酸邻甲酚酯 …… 259
4.2.8.9 甲基对甲苯磺酰苯胺 …… 259
4.2.8.10 *N*-对甲苯磺酰乙醇胺 …… 259
4.2.9 多元醇酯 …… 259
4.2.9.1 乙二醇椰子油脂肪酸酯 …… 260
4.2.9.2 二乙二醇二壬酸酯 …… 260
4.2.9.3 二乙二醇单月桂酸酯 …… 261
4.2.9.4 二乙二醇硬脂酸酯 …… 261
4.2.9.5 乙二醇单甲醚硬脂酸酯 …… 261
4.2.9.6 乙二醇单丁醚硬脂酸酯 …… 261
4.2.9.7 乙二醇单甲醚油酸酯 …… 262
4.2.9.8 乙二醇单丁醚油酸酯 …… 262

4.2.9.9 丁氧基乙基二乙二醇碳酸酯 …… 262
4.2.9.10 二乙二醇双(甲酚基碳酸酯) …… 263
4.2.9.11 乙二醇双(二甲基苯基碳酸酯) …… 263
4.2.9.12 丁二醇二辛酸酯 …… 263
4.2.9.13 丁二醇二辛酸酯 …… 264
4.2.9.14 三乙二醇二(2-乙基己酸)酯 …… 264
4.2.9.15 三乙二醇二癸酸酯 …… 264
4.2.9.16 三乙二醇二壬酸酯 …… 265
4.2.9.17 三乙二醇辛酸・癸酸酯 …… 265
4.2.9.18 苯基聚乙二醇棕榈酸酯 …… 265
4.2.9.19 二乙二醇 …… 266
4.2.9.20 二乙二醇二松香酸酯 …… 266
4.2.9.21 氢化松香 …… 266
4.2.9.22 甘油松香酸酯 …… 267
4.2.9.23 季戊四醇脂肪酸酯 …… 267
4.2.9.24 季戊四醇松香酸酯 …… 267
4.2.10 环保型增塑剂 …… 268
4.2.10.1 柠檬酸三乙酯 …… 268
4.2.10.2 柠檬酸三丁酯 …… 269
4.2.10.3 乙酰柠檬酸三乙酯 …… 270
4.2.10.4 柠檬酸三戊酯 …… 271
4.2.10.5 乙酰柠檬酸三(正辛・正癸)酯 …… 271
4.2.10.6 双柠檬酸酯 …… 271
4.2.10.7 柠檬酸酯新产品 …… 272
4.2.11 其他增塑剂 …… 272
4.2.11.1 乙酰蓖麻醇酸甲酯 …… 272
4.2.11.2 乙酸蓖麻醇酸丁酯 …… 273
4.2.11.3 单蓖麻醇酸甘油酯 …… 273
4.2.11.4 单蓖麻醇酸二甘醇酯 …… 273
4.2.11.5 甘油三(乙酰蓖麻醇酸)酯 …… 274
4.2.11.6 蓖麻醇酸甲酯 …… 274
4.2.11.7 蓖麻醇酸丁酯 …… 275
4.2.11.8 单蓖麻醇酸丙二醇酯 …… 275
4.2.11.9 乙酸蓖麻醇酸甲氧乙酯 …… 275
4.2.11.10 蓖麻醇酸甲氧乙酯 …… 276
4.2.11.11 棕榈酸异丙酯 …… 276
4.2.11.12 棕榈酸异辛酯 …… 276
4.2.11.13 肉豆蔻酸异丙酯 …… 277
4.2.11.14 肉豆蔻酸正丁酯 …… 277
4.2.11.15 肉豆蔻酸棕榈酸异丙酯 …… 277
4.2.11.16 八乙酸蔗糖酯 …… 277
4.2.11.17 苯甲酸蔗糖酯 …… 277

4.2.11.18 聚 α-甲基苯乙烯树脂 …… 278
4.2.11.19 油酰基腈 …… 278
4.2.11.20 酒石酸二丁酯 …… 278
4.2.11.21 2-酮基-1,7,7-三甲基降莰烷 …… 279
4.3 增塑剂Ⅱ …… 279
4.3.1 石油系增塑剂 …… 279
4.3.1.1 链烷烃油(石蜡油) …… 280
4.3.1.2 芳香烃油 …… 280
4.3.1.3 环烷烃油 …… 280
4.3.1.4 机械油 …… 280
4.3.1.5 变压器油 …… 281
4.3.1.6 工业凡士林 …… 281
4.3.2 煤焦油系增塑剂 …… 281
4.3.2.1 煤焦油 …… 281
4.3.2.2 固体古马隆 …… 282
4.3.2.3 液体古马隆 …… 282
4.3.3 脂肪油系增塑剂 …… 282
4.3.3.1 黑油膏 …… 282
4.3.3.2 白油膏 …… 283
4.3.3.3 甘油 …… 283
4.3.3.4 蓖麻油 …… 283
4.3.4 松油系增塑剂 …… 283
4.3.4.1 松焦油 …… 283
4.3.4.2 松香 …… 284
4.3.4.3 歧化松香 …… 284
4.3.4.4 氧化松浆油 …… 284
4.4 增塑剂的作用及其对橡胶胶料和产品性能的影响 …… 284
4.4.1 结构与相容性的关系 …… 285
4.4.2 结构与增塑效率的关系 …… 285
4.4.3 结构与耐寒性的关系 …… 285
4.4.4 结构与耐老化性的关系 …… 286
4.4.5 结构与耐久性的关系 …… 287
4.4.6 结构与电绝缘性的关系 …… 288
4.4.7 结构与难燃性的关系 …… 288
4.4.8 结构与毒性关系 …… 288
4.4.9 结构与耐菌性的关系 …… 288
4.5 塑解剂 …… 289
4.5.1 化学塑解剂 DBD …… 289
4.5.2 塑解剂 HDBD …… 289
4.5.3 化学塑解剂五氯硫酚 …… 290
4.5.4 塑解剂 SJ-103 …… 291
4.5.5 化学塑解剂 CPA …… 291

4.5.6 复合橡胶塑解剂 …… 291
参考文献 …… 292

第 5 章 其他橡胶助剂 …… 293
5.1 发泡剂 …… 293
5.1.1 发泡剂 AZDN …… 293
5.1.2 重氮氨基苯 …… 294
5.1.3 其他发泡剂 …… 294
5.1.3.1 发泡剂 TSAZ …… 294
5.1.3.2 发泡剂 SAZ …… 295
5.1.3.3 发泡剂 TSAH …… 295
5.1.3.4 对甲苯磺酰丙酮腙和硫脲的混合物 …… 296
5.1.3.5 3，3-二磺酰肼二苯砜 …… 296
5.1.3.6 发泡剂 TR …… 296
5.1.3.7 二肼基三嗪 …… 297
5.1.3.8 锌-氨络合物 …… 297
5.2 着色剂 …… 297
5.2.1 无机着色剂 …… 298
5.2.1.1 钛白粉 …… 298
5.2.1.2 立德粉 …… 298
5.2.1.3 色素炭黑 …… 298
5.2.1.4 锌白 …… 299
5.2.1.5 硫化锌 …… 299
5.2.1.6 铬黄 …… 299
5.2.1.7 锌黄 …… 299
5.2.1.8 氧化铁黄 …… 300
5.2.1.9 镉黄 …… 300
5.2.1.10 镉钡黄 …… 300
5.2.1.11 氧化铁红 …… 300
5.2.1.12 镉红 …… 301
5.2.1.13 硫化汞 …… 301
5.2.1.14 三氧化二铬 …… 301
5.2.1.15 群青 …… 302
5.2.1.16 普鲁士蓝 …… 302
5.2.1.17 铝粉 …… 302
5.2.1.18 炭黑 …… 302
5.2.2 有机着色剂 …… 303
5.2.2.1 3132(808)大红粉 …… 303
5.2.2.2 5302 橡胶大红 LC …… 303
5.2.2.3 3105 橡胶大红 LG …… 303
5.2.2.4 5301 橡胶大红 LCN …… 304
5.2.2.5 永固红 F5R …… 304
5.2.2.6 3117 颜料亮红 …… 304

5.2.2.7 3149永固红(永固亮红) …… 304
5.2.2.8 3138(1207)甲苯胺红 …… 305
5.2.2.9 1024色淀红D(金光红D) …… 305
5.2.2.10 3110金光红C …… 305
5.2.2.11 立索尔宝红BK …… 306
5.2.2.12 3144(1301)立索尔大红BK …… 306
5.2.2.13 3114立索尔深红 …… 307
5.2.2.14 立索尔紫红 …… 307
5.2.2.15 酱紫BLC …… 307
5.2.2.16 甲苯胺紫红 …… 307
5.2.2.17 褐红 …… 308
5.2.2.18 耐晒玫瑰红 …… 308
5.2.2.19 1001汉黄沙G(1125耐晒黄G) …… 308
5.2.2.20 1104耐晒黄10G …… 309
5.2.2.21 1138联苯胺黄 …… 309
5.2.2.22 汉沙黄R …… 310
5.2.2.23 1137永固黄 …… 310
5.2.2.24 1116永固黄 …… 310
5.2.2.25 1940醇溶耐晒黄CGG …… 311
5.2.2.26 1151永固橘黄G …… 311
5.2.2.27 360酸性橘黄色淀(209酸金黄色淀) …… 311
5.2.2.28 2166永固橙RN …… 312
5.2.2.29 还原艳橙GR …… 312
5.2.2.30 3106银珠R …… 312
5.2.2.31 酞菁绿G …… 313
5.2.2.32 5952颜料绿B …… 313
5.2.2.33 5001橡胶绿2B …… 313
5.2.2.34 5229碱式品绿色淀 …… 314
5.2.2.35 酞菁蓝B …… 314
5.2.2.36 酞菁蓝(B、BX) …… 315
5.2.2.37 4303稳定型酞菁蓝BS …… 315
5.2.2.38 稳定型酞菁蓝BGS …… 315
5.2.2.39 4230、4232耐晒孔雀蓝色淀 …… 316
5.2.2.40 靛蓝 …… 316
5.2.2.41 还原蓝RSN …… 316
5.2.2.42 303油溶纯蓝 …… 317
5.2.2.43 醇溶苯胺黑(油溶黑、油黑) …… 317
5.3 增黏剂 …… 317
5.3.1 概述 …… 317
5.3.1.1 概念 …… 317
5.3.1.2 增黏剂分类 …… 318
5.3.1.3 烷基酚醛树脂的增黏机理 …… 318

5.3.1.4 长效、耐湿、高性能增黏剂 …… 319
5.3.2 烃类增黏剂 …… 320
5.3.2.1 石油树脂 …… 320
5.3.2.2 芳香烃树脂 …… 320
5.3.2.3 环烷烃树脂 …… 321
5.3.3 常用衍生物及氧茚树脂增黏剂 …… 321
5.3.3.1 氢化松香 …… 321
5.3.3.2 萜烯树脂 …… 322
5.3.3.3 氧茚树脂 …… 323
5.3.3.4 妥尔油 …… 323
5.3.4 烷基酚-乙炔树脂增黏剂 …… 324
5.3.4.1 对叔丁基苯酚-乙炔树脂 …… 324
5.3.4.2 改性烷基酚树脂 TKM 系列 …… 324
5.3.5 烷基苯酚甲醛树脂增黏剂 …… 326
5.3.5.1 对叔丁基苯酚甲醛树脂 …… 326
5.3.5.2 对叔辛基苯酚甲醛树脂 …… 326
5.3.6 改性二甲苯树脂增黏剂 …… 327
5.3.6.1 二甲苯树脂 RX-80 …… 327
5.3.6.2 二甲苯树脂 SXF …… 328
5.4 溶剂 …… 329
5.4.1 溶剂汽油 …… 332
5.4.1.1 橡胶溶剂汽油(120#汽油) …… 332
5.4.1.2 170#溶剂汽油 …… 332
5.4.1.3 200#溶剂汽油 …… 333
5.4.1.4 工业汽油 …… 333
5.4.1.5 环己烷 …… 334
5.4.1.6 环戊烷 …… 334
5.4.1.7 己烷 …… 334
5.4.1.8 正庚烷 …… 335
5.4.1.9 正辛烷 …… 335
5.4.1.10 甲基环己烷 …… 335
5.4.2 苯类溶剂 …… 335
5.4.2.1 苯 …… 335
5.4.2.2 甲苯 …… 336
5.4.2.3 二甲苯 …… 337
5.4.3 酯、醇、酮等类溶剂 …… 338
5.4.3.1 乙酸甲酯 …… 338
5.4.3.2 乙酸乙酯 …… 338
5.4.3.3 乙酸正丁酯 …… 339
5.4.3.4 乙酸异丁酯 …… 339
5.4.3.5 乙酸异丙酯 …… 339
5.4.3.6 乙酸戊酯 …… 340

17

5.4.3.7　甲醇(木醇) …… 340
5.4.3.8　乙醇(酒精) …… 340
5.4.3.9　正丁醇 …… 340
5.4.3.10　异丁醇 …… 340
5.4.3.11　环己醇 …… 341
5.4.3.12　丙酮 …… 341
5.4.3.13　环己酮 …… 341
5.4.3.14　丁酮(甲乙酮) …… 342
5.4.3.15　甲基异丁基甲酮 …… 342
5.4.3.16　甲基戊基甲酮 …… 342
5.4.4　其他溶剂 …… 343
5.4.4.1　二硫化碳 …… 343
5.4.4.2　松节油 …… 343
5.4.4.3　四氯化萘 …… 343
5.4.4.4　十氢化萘 …… 344
5.4.4.5　硝基甲烷 …… 344
5.4.4.6　硝基乙烷 …… 344
5.4.4.7　2-硝基丙烷 …… 345
5.4.4.8　丁内酯 …… 345
5.5　消泡剂 …… 345
5.5.1　表面涂层氧化钙 …… 345
5.5.2　仲辛醇 …… 346
5.5.3　异构甲基环己醇混合物 …… 346
5.6　乳化剂 …… 346
5.6.1　芳香族聚乙二醇醚 …… 347
5.6.2　聚乙烯乙二醇月桂基醚 …… 347
5.6.3　聚丙烯乙二醇-聚乙烯乙二醇醚 …… 347
5.6.4　聚醚聚硫醚 …… 347
5.6.5　山梨糖醇酐单油酸酯 …… 348
5.6.6　烷芳基聚乙二醇醚 …… 348
5.6.7　山梨糖醇酐单硬脂酸酯 …… 348
5.6.8　萘磺酸缩合产物的钠盐 …… 348
5.6.9　乙氧基化油酸 …… 348
5.6.10　2-二甲氨基-2-甲基丙醇 …… 348
5.6.11　油酸铵 …… 349
5.6.12　油酸钾 …… 349
5.6.13　硬脂酸铵 …… 349
5.6.14　硬脂酸钾 …… 349
5.6.15　油酸 …… 349
5.7　增稠剂 …… 350
5.7.1　高分子有机酸的铵盐 …… 350
5.7.2　羧甲基纤维素钠 …… 350

5.7.3 丙烯酸聚合物的水溶液 …… 351
5.7.4 丙烯酸乳液共聚物 …… 351
5.7.5 交联丙烯酸乳液共聚物 …… 351
5.7.6 聚甲基丙烯酸铵水溶液 …… 351
5.7.7 聚丙烯酸铵 …… 351
5.7.8 聚丙烯酸钠 …… 351
5.7.9 改性聚丙烯酸钠 …… 352
5.7.10 部分氧化聚丙烯酸酯 …… 352
5.7.11 乙烯基聚合物的钾盐 …… 352
5.7.12 羟乙基纤维素 …… 352
5.7.13 藻酸钾 …… 352
5.7.14 藻酸钠 …… 352
5.7.15 藻酸铵 …… 353
5.7.16 藻酸钙 …… 353
5.7.17 溴化十六烷基三甲铵 …… 353
5.7.18 硅酸铝镁 …… 353
5.7.19 皂土(膨润土) …… 354
5.7.20 精制皂土 …… 354
5.7.21 化学改性沉淀碳酸钙 …… 354
5.7.22 其他增稠剂产品 …… 354
5.8 偶联剂 …… 355
5.8.1 苯胺甲基三甲氧基硅烷 …… 355
5.8.2 苯胺甲基三乙氧基硅烷 …… 356
5.8.3 γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷 …… 356
5.8.4 乙烯基三乙酰氧基硅烷 …… 356
5.8.5 乙烯基三甲氧基硅烷 …… 357
5.8.6 N-β-(氨基乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷 …… 357
5.8.7 乙烷基三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷 …… 357
5.8.8 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷 …… 357
5.8.9 乙烯基三叔丁基过氧硅烷 …… 358
5.8.10 γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷 …… 358
5.8.11 β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷 …… 358
5.8.12 γ-巯基丙基三甲氧基硅烷 …… 359
5.8.13 甲基三甲氧基硅烷 …… 359
5.8.14 乙烯基三氯硅烷 …… 359
5.8.15 甲基三乙酰氧基硅烷 …… 359
5.8.16 甲基三叔丁过氧基硅烷 …… 360
5.8.17 γ-氯代丙基三甲氧基硅烷 …… 360
5.8.18 N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷 …… 360
5.8.19 γ-氨丙基三乙氧基硅烷 …… 361
5.8.20 乙烯基三乙氧基硅烷 …… 361
5.8.21 γ-脲基丙基三乙氧基硅烷 …… 361

5.8.22 γ-脒基硫代丙基三羟基硅烷 …… 361
5.8.23 盐酸 N′-(3-乙烯基苄基)-β-氨乙基-γ-三甲氧基硅烷基丙基胺 …… 361
5.8.24 γ-(多亚乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷 …… 362
5.8.25 双(3-三乙氧基硅烷丙基)四硫化物 …… 362
5.8.26 二油酰基钛酸亚乙酯 …… 362
5.8.27 三异硬脂酰基钛酸异丙酯 …… 362
5.8.28 二(亚磷酸二辛酯)钛酸四异丙酯 …… 363
5.8.29 三油酰基钛酸异丙酯 …… 363
5.8.30 三(十二烷基苯磺酰基)钛酸异丙酯 …… 363
5.8.31 三(二辛基磷酰氧基)钛酸异丙酯 …… 364
5.8.32 4-氨基苯磺酰基二(十二烷基苯磺酰基)钛酸异丙酯 …… 364
5.8.33 三(二辛基焦磷酰氧基)钛酸异丙酯 …… 364
5.8.34 二[二(十三烷基)亚磷酸酯]合四辛氧基钛 …… 365
5.8.35 二(二月桂基亚磷酸酯)合四辛氧基钛 …… 365
5.8.36 二异硬脂酸基钛酸亚乙酯 …… 365
5.8.37 二(二辛基磷酸氧基)钛酸亚乙酯 …… 366
5.8.38 二(二辛基焦磷酰氧基)钛酸羟基乙酸交酯盐 …… 366
5.9 均匀剂 …… 366
5.9.1 均匀剂 MS 和 NS …… 366
5.9.2 均匀剂 TH …… 367
5.10 分散剂 …… 368
5.10.1 磺酸钠 …… 368
5.10.2 硬脂酸钠 …… 368
5.10.3 土耳其红油 …… 368
5.10.4 扩散粉 NF …… 368
5.10.5 达萨达钠盐 …… 369
5.10.6 亚甲基二异丙基萘磺酸钾 …… 369
5.10.7 焦磷酸钠 …… 370
5.10.8 焦磷酸钾 …… 370
5.10.9 月桂基苯磺酸钠 …… 371
5.10.10 烷基苯氧基聚氧化乙烯硫酸钠 …… 371
5.10.11 聚乙烯醇 …… 371
5.10.12 聚丙烯酸 …… 371
5.10.13 聚乙二醇单月桂酸酯 …… 372
5.10.14 2-氨基-2-甲基丙醇 …… 372
5.10.15 月桂酸钠 …… 372
5.11 脱模剂 …… 372
5.11.1 硬脂酸锌 …… 372
5.11.2 硬脂酸铵 …… 373
5.11.3 十二烷基磺酸钠 …… 373
5.11.4 磺化植物油 …… 373

5.11.5 磺化蓖麻油 …… 373
5.11.6 硬脂酰胺 …… 373
5.11.7 油酸胺(油醚酰胺) …… 374
5.11.8 N,N'-亚乙基双硬脂酰胺 …… 374
5.11.9 聚乙二醇 …… 374
5.11.10 低分子量聚乙烯 …… 374
5.11.11 甲基支链硅油 …… 375
5.11.12 甲基含氢硅油 …… 375
5.11.13 二甲基硅油(聚二甲基硅氧烷，硅油) …… 375
5.11.14 293#、234#、235#硅脂 …… 376
5.11.15 1#树脂型有机硅脱模剂 …… 376
5.11.16 2#树脂型有机硅脱模剂 …… 376
5.11.17 溶剂型有机硅脱模剂 …… 377
5.11.18 水乳化有机硅脱模剂 …… 377
5.11.19 甲基苯基硅油 …… 377
5.11.20 聚二乙基硅氧烷(乙基硅油) …… 378
5.11.21 101#甲基硅橡胶 …… 378
5.11.22 102#甲基硅橡胶 …… 379
5.11.23 甲基乙烯基硅橡胶 …… 379
参考文献 …… 379
第6章 助剂与环保 …… 380
6.1 概述 …… 380
6.2 有毒有害橡胶助剂 …… 380
6.2.1 概况 …… 380
6.2.2 列入国家环保部2008年“双高”目录的橡胶助剂简介 …… 382
6.2.2.1 防老剂D …… 382
6.2.2.2 促进剂NOBS …… 383
6.3 有毒有害橡胶助剂替代产品的开发 …… 384
6.3.1 有毒有害橡胶助剂替代产品的开发背景 …… 384
6.3.2 有毒有害橡胶助剂的替代 …… 385
6.3.2.1 促进剂NOBS和TMTD的替代 …… 386
6.3.2.2 防老剂D的替代 …… 387
6.3.2.3 多环芳烃油的替代 …… 387
6.3.2.4 间苯二酚和硫酚类塑解剂的替代 …… 388
6.3.2.5 其他需要逐步替代的物质 …… 388
6.3.3 替代有毒有害橡胶助剂产品工作新动向 …… 389
6.4 橡胶制品绿色配方的助剂调整方案 …… 390
6.4.1 防老剂的绿色方案 …… 390
6.4.2 促进剂的绿色方案 …… 391
6.4.3 硫黄给予体的绿色方案 …… 391
6.4.4 黏合助剂的绿色方案 …… 392
6.4.5 加工助剂类的绿色方案 …… 392

6.5 橡胶助剂的绿色生产简介 …… 392
6.5.1 概述 …… 392
6.5.2 促进剂的绿色生产技术 …… 393
6.5.2.1 促进剂 M 的新工艺 …… 393
6.5.2.2 促进剂氧化技术 …… 394
6.5.2.3 叔丁胺清洁生产工艺 …… 395
6.5.3 防老剂的绿色生产技术 …… 396
6.5.3.1 防老剂 RD 生产新技术 …… 396
6.5.3.2 对氨基二苯胺(RT-培司)清洁生产工艺 …… 396
6.5.3.3 甲基异丁基酮的清洁生产技术 …… 398
6.5.4 不溶性硫黄 …… 399
6.5.5 间苯二酚生产新技术 …… 399
6.5.6 预分散橡胶助剂 …… 400
6.6 REACH 法规 …… 401
6.6.1 REACH 法规的核心内容 …… 401
6.6.2 REACH 法规对我国橡胶助剂的影响 …… 404
6.6.2.1 概况 …… 404
6.6.2.2 REACH 法规造成我国企业生产成本大幅增加 …… 404
6.6.2.3 法案的不公平性 …… 405
6.6.2.4 企业发展的不确定性 …… 405
参考文献 …… 406

第1章 硫化体系

硫化体系助剂包括硫化剂、促进剂、活化剂和抗硫化返原助剂。

硫化剂是指能和橡胶起交联作用的物质，故又称交联剂。

橡胶是一种链状高分子材料，加入硫化剂能与之产生交联反应，形成三维立体网状结构，使橡胶由塑性材料变为弹性材料，具有宝贵的使用价值，故硫化剂是橡胶最重要的一类配合剂。由于橡胶类型不同，加工工艺和产品性能要求不同，选用的硫化剂种类和用量也不相同。除了传统的元素硫以外，还发展了一系列有机化合物硫化剂、过氧化物硫化剂和树脂类硫化剂。

促进剂是指加入胶料后能缩短硫化时间和降低硫化温度的物质。加入促进剂能促使硫化剂活化，从而加速硫化剂与橡胶分子间的交联反应，达到缩短硫化时间、降低硫化温度、增加产量、降低成本的实际效果。

最早使用的促进剂是无机化合物，如碱式碳酸铅、氧化镁、氧化铅和氧化锌。由于促进效率低，硫化胶性能差，在使用几十年后已被有机促进剂所代替。最早使用的有机促进剂是苯胺，后来陆续发展了有机碱、噻唑类、二硫代氨基甲酸盐类、胍类、秋兰姆类、黄原酸类和次磺酰胺类等。它们的促进效能强，硫化胶性能好，工艺性能较佳，因此其品种和产量迅速增长。近年来还出现了利用不同类促进剂间协同效应制成的复合型促进剂，或以聚合物作载体，或吸附于分子筛上的产品促进剂等。

活性剂是指加入胶料后能增加促进剂活性，减少促进剂用量，缩短硫化时间的物质，又称为促进助剂。无机活性剂主要有金属氧化物、氢氧化物和碱式碳酸盐等，有机活性剂有脂肪酸、胺类、皂类和有机促进剂的衍生物等。

硫化是橡胶分子同硫化剂之间发生交联反应的化学过程，交联键的类型和交联度取决于硫化剂的用量、活性、硫化温度和时间。

在硫化胶中，还会有未参与交联反应的残余硫化剂和促进剂。

正确选择硫化体系对配方设计来说是至关重要的。在实际应用中可以使用硫化仪测出胶料的硫化特性曲线，对所得曲线进行分析。

硫化体系选择合适时，t_{min}（起硫时间）要足够能保证胶料在加工过程中的安全性，t_{90}（正硫化时间）～t_{max}（最大硫化时间）之间要有一定的平坦性，以确保橡胶制品的硫化均匀性。尤其是厚制品（如轮胎），在内部最薄弱的环节达到正硫化时，外部也不能过硫，否则导致硫化胶返原，制品的性能下降。

正确选择硫化体系时，还要考察硫化胶的力学性能。在硫化温度恒定的条件

下，随着硫化时间的延长，硫化胶的主要力学性能参数将发生不同的变化。一般情况下，随着硫化时间的延长，压缩变形由大变小，撕裂强度达到一个最大值后下降，硬度增加到某个恒定值，拉伸强度增到最大后稍下降。进行配方设计时，应根据产品力学性能的要求来合理选择硫化体系并确定最佳硫化条件（硫化温度和时间）。力学性能有时不得不考虑兼顾和折中，即为了确保某一主要性能，不得不牺牲次要性能。

在选择硫化体系时，还可以利用并用技术，即凡是单用某一助剂即可达到要求的就采取单用体系；凡是单用一种助剂不能满足要求的可采取两种或三种助剂并用体系。并用体系的显著优点在于能产生“协同效应”，即并用体系的效应大于采用每一组分单用体系效应的叠加。

1.1 含硫黄硫化剂的种类及应用

在橡胶最初被人们所利用的时候，橡胶制品虽然有着不少珍贵的性能，但是也存在很多缺点，如强度低、弹性小；冷则变硬、热则发黏；容易老化等。为了消除这些缺点，人们进行了大量的努力。1839 年和 1843 年固特异（Goodyear）和汉考克（Hancock）先后发现，将天然橡胶与硫黄共热后，就会变成坚实有弹性的物质，不再变黏，而且对热稳定性好。当时，将这一过程称为硫化，硫黄即硫化剂。硫化方法的发现极大地改进了生胶的性能，扩大了橡胶的应用范围，为橡胶的大规模工业生产打下了基础。直至现在，绝大多数橡胶还是用硫黄硫化的。

目前作为商品生产的硫化剂约有 70 余种，从化学结构上可分为如下八类：①硫、硒、碲等元素；②含硫化合物（或称硫黄给予体）；③有机过氧化物；④醌类化合物；⑤金属氧化物；⑥胺类化合物；⑦树脂类；⑧其他特殊的硫化剂。

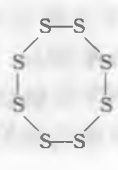
按所使用的硫化剂来分，橡胶的硫化大体分为含硫硫化和非硫硫化两大类。硫化机理目前说法不一，原因是硫化是一个很复杂的过程，有些问题至今还未弄清。另外，随生胶品种和硫化剂种类的不同，硫化过程中的反应各异，不能一概而论。

1.1.1 硫黄及其应用

商品名称：硫黄（sulfur）

化学名称：硫（sulfur）

分子结构：



CAS 登录号：［63705-05-5］

1.1.1.1 硫黄粉

物化性质：黄色粉末，由硫黄块粉碎制得。硫黄块有结晶型和无定形两种。结晶型硫主要有两种同素异形体。在 95.6℃以下稳定的是 *d*-硫或斜方硫，相对密度（20℃）2.07、熔点 112.8℃、折射率 1.957。在 95.6℃以上稳定的是 *β*-硫或单斜硫，相对密度（20℃）1.96、熔点 119.25℃、折射率 2.038。不溶于水，稍溶于乙醇和乙醚，溶于二硫化碳、四氯化碳和苯。无定形硫主要是弹性硫，是将熔融硫迅速注入冷水中而得，不稳定，很快转变为 *α*-硫。熔融硫相对密度（115℃）1.808，沸点 444.6℃，能燃烧，着火点 363℃。在橡胶工业中常用硫黄粉和不溶性硫。

制造方法：将硫铁矿经焙烧、熔融冷却结晶制成的硫黄块，或将硫铁矿通过白煤、煤粉或煤气还原所得的硫黄块再在 150～160℃下熔化，并经去酸、除渣后，冷却、粉碎，即得硫黄粉。

用途用法：硫在工业中很重要，如作为电池中或溶液中的硫酸。硫可用来制造火药、焰火、火柴等。硫又是制造某些农药（如石灰硫黄合剂）的原料。医疗上，硫还可用来制硫黄软膏医治某些皮肤病。硫化物在造纸业中用作漂白剂。硫代硫酸钠和硫代硫酸铵在照相中作定影剂。硫酸镁可用作润滑剂，被加在肥皂中和轻柔磨砂膏中。硫也是生产橡胶制品的重要原料。

安全事项：硫黄为二级易燃品，在运输、贮存、装卸中应与易燃品、食品等隔离，防止日晒雨淋。贮存处应通风良好，不得靠近上下水管及取暖设备。仓库内应设有消防设施。

1.1.1.2 不溶性硫

物化性质：硫黄聚合体，不溶于二硫化碳和水，性质不稳定，易转化为可溶性硫黄。温度增高，转化速率加快。为防止转化可加入少量氯、溴、碘、一氯化硫或萜烃、二烯类烃。不溶性硫的活性较普通硫黄粉大。将 *α*-硫加热至高温（接近沸点），当成为黑褐色黏状液体后迅速冷却即聚合成不溶性硫黄。也可将过热硫黄蒸气喷于冷水中迅速冷却至 90℃以下制得。不溶性硫黄常用于特殊橡胶制品作硫化剂。使用不溶性硫黄能避免胶料喷硫，也不易产生早期硫化，并使胶料保持较好的黏性。

用途用法：不溶性硫为天然橡胶和合成橡胶最通用、最重要的硫化剂。产品分为普通硫黄和不溶性硫黄两类。

普通硫黄在橡胶中的溶解度为 1%，用量超过其溶解度部分的普通硫黄在胶料冷却后会喷出表面，即喷霜。喷霜将影响半成品部件之间的黏性，并对产品硫化均匀性带来不利影响，所以在硫黄需用量较高时宜采用不溶性硫黄。

不溶性硫黄是聚合态硫黄，它不溶于橡胶，只是均匀分散于混炼胶中，在胶料冷却贮存中也不会喷出表面。它不但能保持半成品部件间的黏性，有利于成型操作，而且确保产品硫化均匀性，保证产品质量稳定，在橡胶工业中获得了广泛

应用，可用于制造轮胎、胶带、胶管、胶鞋、工业制品和乳胶制品等。

不溶性硫黄可在混炼时直接加入胶料，普通硫黄宜在开炼机冷辊上加入，最好在其他配合剂加完后再加。不溶性硫黄可在密炼机上加，但应在排胶前在温度低于 90℃的条件下加入。当用于软质橡胶时，一般用量为 0.2～5.0 质量份；用于硬质橡胶时，用量可高达 25～40 质量份。

安全事项：噻唑类促进剂会增加普通硫黄喷霜的危险。在温度高于 90℃时，时间过长会引起不溶性硫黄向普通可溶性硫黄转化。本品易燃，贮存和使用应避明火。

1.1.2 硒及其应用

商品名称：硒粉（selenium powder）

化学名称：硒（selenium）

CAS 登录号：[7782-49-2]

物化性质：红或灰色粉末。呈六方晶体为最稳定。相对密度 4.26～4.81，熔点 217℃，沸点 690℃，溶于二硫化碳、苯、喹啉等溶剂，不溶于水。性脆，有毒。能与金属直接化合，氧化时生成二氧化硒。

制造方法：可由燃烧硫铁矿的烟道气中提取，也可由硫酸和精制铜工厂的矿泥残渣中制得。

用途用法：用作天然橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶的助硫化剂。单用本品不能硫化，可在混炼时直接加入胶料中，在软质橡胶制品中一般用量为 0.5 质量份左右。在一般含硫胶料中最适宜用量为硫黄用量的 20%～38.5%。本品与硫黄并用能缩短硫化时间，增加拉伸强度、定伸应力和耐磨性能，但会使伸长率降低。在秋兰姆无硫体系和低硫硫化体系胶料中能赋予优良的耐热、耐老化、耐屈挠和耐磨性能，还能改善绝缘性能，防止喷霜。

安全事项：本品有毒，不宜用于与食物接触的制品。硒易挥发成气溶胶，在空气中可形成二氧化硒（SeO_2），具有一定的毒性，可使人中毒。几乎所有的硒盐对皮肤的作用都为原发性刺激，可引起皮肤黏膜灼伤，也可引起皮肤炎性反应。当硒中毒时，指甲会有异常变化。硒的毒性作用和砷相似，除可产生全身急性或慢性中毒外，尚可引起皮肤病变。很多硒化物如二氯氧化硒（$SeOCl_2$）可引起皮肤黏膜灼伤，二氧化硒也可引起皮肤炎性反应。手指接触氧化硒可引起局部剧痛，局部检查除有轻微红肿外，无水疱、渗出等。在红肿消退后，疼痛继续存在，最后引起指甲脱落。据报道，重者可引起脱发。所以一定要预防硒中毒。从事与硒有关的工作时一定要加强个人防护，穿工作衣、戴手套、口罩，改善工作环境条件，安装通风排气良好的设备。操作中尽量避免直接接触硒，一旦皮肤沾染硒，应立即用大量清水彻底冲洗。

1.1.3 碲及其应用

化学名称：碲（tellurium）

CAS登录号：［13494-80-9］

物化性质：灰色粉末或结晶。相对密度6.24，熔点452℃，沸点1390℃。易导电和传热。不溶于水和有机溶剂，溶于硫酸、硝酸、氢氧化钾及其溶液。有毒。在空气或氧中燃烧生成二氧化碲。

制造方法：由精制金、银、铝及铋过程中的副产品制得。

用途用法：作为天然橡胶、异戊橡胶和丁苯橡胶的助硫化剂。可于混炼时直接加入胶料，其用量一般为0.5～1.0质量份。在一般含硫胶料中，能缩短硫化时间，提高拉伸强度、定伸应力和耐磨性，可防止过硫，但降低伸长率。用于秋兰姆无硫体系或低硫体系的胶料，能改善硫化程度、耐热性、耐老化性能和耐屈挠性能。也可用于天然橡胶硬质胶制品，能缩短硫化时间，但其活性比硒差。

碲和碲的化合物在工业上还有许多其他用途，如碲化镉、碲化铅和碲化铋等都是电子工业半导体材料。在钢铁工业中，碲与铜、铅制成合金，以提高合金的抗腐蚀性能和机械加工性能。在塑料工业中，碲是制造丙烯单体的催化剂。此外，碲在玻璃、搪瓷、瓷器生产中作着色剂，碲化铋在冷冻设备中用作热电偶。工作场所职业接触限值：美国ACGIH TLV-TWA，0.1mg/m^3；美国MSHA STANDARD-air，TWA 0.1mg/m^3；美国OSHA PEL（所有行业），8H TWA 0.1mg（Te）/m^3。

安全事项：本品有毒，不宜用于与食物接触的制品。碲可与血浆中的蛋白和含巯基的酶结合。其毒性与砷、硒相似，但毒性比砷、硒低。工业上未见碲及其化合物引起严重中毒的病例。大量吸入可刺激上呼吸道发生炎症，严重者发生化学性肺炎，患者呼气有蒜臭味。长期接触低浓度碲，可有口干、呼气蒜臭味、恶心、食欲不振、无汗、皮肤干燥发痒、便秘、嗜睡、无力等表现。须密闭操作，局部排风。操作人员必须经过专门培训，严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴自吸过滤式防尘口罩、化学安全防护眼镜和橡胶手套，穿连衣式胶布防毒衣。工作场所严禁吸烟，远离火种、热源，使用防爆型的通风系统和设备，避免产生粉尘以及与酸类、碱类、卤素接触。搬运碲时要轻装轻卸，防止包装及容器损坏，配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。倒空的容器可能残留有害物。

1.1.4 多硫化物及其应用

1.1.4.1 一氯化硫

化学名称：一氯化硫（sulfur monochloride）

标准名称：二氯化二硫（disulfur dichloride）

分子结构：Cl—S—S—Cl

CAS登录号：［10025-67-9］

物化性质：红黄色发烟液体，有刺激性，带硫味，有毒。相对密度1.68～1.71，沸点为138℃，遇水分解，生成盐酸和亚硫酸等。

制造方法：由熔融硫黄直接通氯气制得。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳用的硫化剂，可在混炼时加入胶料或直接混合胶乳中，特别适用于硫化胶乳及薄片模型橡胶制品，也可用于自然硫化胶浆。

安全事项：本品不适用于氯丁橡胶。由于有毒、有硫味、具刺激性，也不宜用于与食物接触的制品。

1.1.4.2 二氯化硫

化学名称：二氯化硫（sulfur dichloride）

分子结构：Cl—S—Cl

CAS 登录号：[10545-99-0]

物化性质：红棕色有氯臭液体。相对密度 1.62，沸点 59℃，64℃下分解，遇水分解。溶于水并剧烈反应，溶于浓盐酸生成稳定的络合酸 H_4SCl_6 并放出大量的热，H_4SCl_6 溶于水发生完全电离并再次放出大量的热，和氯化钠溶液反应生成 Na_4SCl_6。

制造方法：熔融硫黄通入氯气，当氯气过量时，即生成二氯化硫，或者将氯通入 S_2Cl_2 制备。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的硫化剂，可在混炼时加入胶料或直接混入胶乳中，特别适用于胶乳及片型橡胶制品。

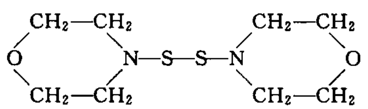
安全事项：本品不适用于氯丁橡胶。有毒，具氯臭，易分解和水解，遇水反应发热放出有毒的腐蚀性气体。若遇高热可发生剧烈分解，引起容器破裂或爆炸事故，不宜用于与食物接触的制品。有腐蚀性。

1.1.4.3 硫化剂 DTDM

商品名称：硫化剂 DTDM（vulcanizing agent DTDM）

化学名称：二硫化二吗啉（4,4′-dithio dimorpholine）

分子结构：



CAS 登录号：[103-34-4]

物化性质：灰棕色或白色结晶粉末。相对密度 1.32～1.38。熔点不低于 120℃。溶于乙醇、丙酮、苯、二氯乙炔，不溶于水和脂肪烃。干燥时有着火的危险。燃烧温度 140℃，自燃温度 290℃。粉尘/空气混合物有爆炸危险；燃烧浓度下限 20.5g/m^3。中等毒性。

制造方法：在甲苯和苯的混合溶剂中加入吗啡啉，然后在低于 10℃的温度下滴加一氯化硫（S_2Cl_2）和氢氧化钠，即得硫化剂 DTDM。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂，也可用作促进剂，可在混炼时加入胶料中，主要用于制造轮胎、丁基内胎、胶带和耐热橡胶制品。由于它在硫化温度下能释放出活性硫，又称为“硫黄给予体”。其有效硫含量 27%，操作

安全，即使使用碱性炉黑也不会焦烧，单独使用速度慢，与噻唑、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐并用能提高硫化速率，加入少量硫黄硫化效果更好。

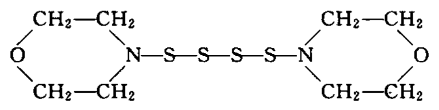
本品不喷霜，不污染，不变色，易分散。尤其适用于丁基橡胶。硫化胶耐热、耐老化、变形小。

安全事项：易燃，有中等毒性，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。宜避光密闭贮存，以防分解。避免与皮肤、眼部接触。

1.1.4.4 四硫化二吗啉

化学名称：四硫化二吗啉（morpholine tetrasulfide）

分子结构：



物化性质：淡黄色粉末，熔点112～114℃。溶于苯、丙酮、二甲基甲酰胺，微溶于汽油、乙醇，不溶于水。可燃，燃烧温度为160℃，在240℃时自燃。

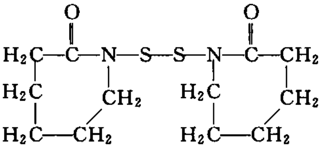
用途用法：用作二烯类合成橡胶、乙丙橡胶的硫化剂、促进剂，可于混炼时直接混入胶料中，适用于轮胎胎面胶和电缆绝缘层。比DTDM有更快的硫化速率和更高的硫化程度。由于它硫化时能释放出活性硫，所以可减少配方中硫黄用量。

安全事项：其粉尘/空气混合物有爆炸危险，产品有微毒。

1.1.4.5 二硫化-*N*,*N*′-二己内酰胺

化学名称：二硫化-*N*,*N*′-二己内酰胺（*N*,*N*′-caprolactam disulfide）

化学结构：



物化性质：乳黄色粉末，相对密度1.3，熔点100℃以上。溶于丙酮、苯、氯仿、乙醇、四氯化碳、乙酸乙酯，不溶于水。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶以及天然胶乳的硫化剂，可在混炼时加入胶料或直接混入胶乳中，易分散，操作安全，能部分或全部替代硫黄。

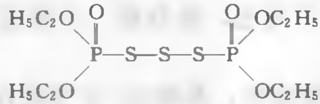
采用本品的硫化胶具有良好的力学性能，耐热，耐老化，压缩永久变形小。适用于制造电线、电缆、耐热制品、厚制品和医用栓塞。在天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶中用量为0.75～2.0质量份，在丁基橡胶中用量为1.5～2.5质量份，在天然胶乳中用量为1.8～2.2质量份。

1.1.4.6 三硫化双(二乙基硫代磷酰)

化学名称：三硫化双(二乙基硫代磷酰)[bis(diethyl thiophosphoryl)trisul-

phide]

分子结构：



物化性质：乳白色粉末，相对密度 1.44。溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、甲苯、石油醚等，不溶于水。贮存稳定。

用途用法：用作天然橡胶、三元乙丙橡胶等合成橡胶的硫化剂，适用于制造胶管、天然纤维和聚酯纤维的贴胶胶料，可于混炼时直接加入胶料使用，能部分或全部取代硫黄，易分散，操作安全。适于高温硫化、注模和连续硫化。硫化胶力学性能良好，压缩永久变形小，耐热，耐老化。不污染，不变色。

1.1.4.7 烷基苯酚一硫化物

化学名称：烷基苯酚一硫化物（alkylphenol monosulfide）

物化性质：棕色树脂状物质。软化温度范围 45～55℃，相对密度 1.11～1.12。溶于各种有机溶剂。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的硫化剂，含硫量为 13%，可于混炼时直接加入胶料中，有增黏性，胶料易操作，硫化平坦性好。硫化胶有优良的耐热性能，也能改善抗撕裂及耐屈挠龟裂性能。

1.1.4.8 烷基苯酚二硫化物

化学名称：烷基苯酚二硫化物（alkylphenol disulfide）

物化性质：棕色树脂状粉末固体。硫含量不同，其相对密度、软化点也不同。相对密度范围为 1.1～1.4，软化温度范围 50～93℃。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的硫化剂，也可用作增塑剂，还用作丁苯橡胶和丁腈橡胶的增黏剂，可在混炼时直接加入胶料使用。能改善丁腈橡胶的操作，有利于成型。增加丁苯橡胶、丁苯/丁腈并用胶的混炼均匀性。能加快丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化速率。硫化胶不喷霜、拉伸强度和伸长率均高，并有优异的耐老化性能。在天然橡胶中能取代硫黄，对硫化影响很小。硫化效果比烷基苯酚一硫化物强。

1.1.4.9 硫化剂 VA-7

商品名称：硫化剂 VA-7（vulcanizing agent VA-7）

化学名称：脂肪族醚的多硫化物（aliphatic polysulfide）

分子结构：

$$\left[C_2H_4—O—CH_2—O—C_2H_4—S—S—S—S\right]_n$$

物化性质：灰白色液体，稍有硫醇气味。相对密度 1.42～1.47。26.7℃时的黏度为 5～101Pa·s。

制造方法：将氯乙醇、甲醛缩合后的单体（$ClH_4C_2—O—CH_2—O—C_2H_4Cl$）与多硫化钠反应即得液体聚合物 VA-7。

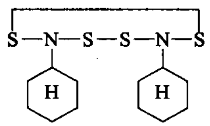
用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及其他不饱和橡胶的硫化剂，可于混炼时直接加入胶料中，在橡胶中极易分散。用本品比用硫黄交联效率高，胶料不喷霜，硫化胶老化性能好。用于制造电线，由于没有游离硫，对铜不起腐蚀作用。用于合成橡胶，在高温下力学性能仍很好。也可用于制造轮胎的白胎侧胶料。在天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶中一般用量为 1.25～2.0 质量份。

安全事项： 本品稍有气味，使用无特殊要求。

1.1.4.10　二环己基四硫代二嗪

化学名称： 二环己基四硫代二嗪（*N*,*N*′-dicyclohexyl-1,2,4,5-tetrathia-3,6-diazine)

分子结构：



物化性质： 小片状晶体。熔点为 128.5℃。

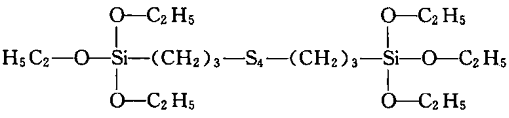
用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶的硫化剂，也可作为促进剂，可于混炼时直接加入胶料中，用量为 5.0 质量份左右。硫化胶的拉伸强度高，耐老化性能良好。

1.1.4.11　硅-69

商品名称： 硅-69

化学名称： 双(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物 [bis(3-ethoxysilane-propyl)tetrasulifide]

分子结构：



物化性质： 淡黄色液体。有特殊臭味，相对密度 1.095，折射率（n_D^{20}）1.4937，闪点高于 100℃，含硫量＞22%，溶于醇、丙酮、苯、二甲苯、甲酰胺等有机溶剂，不溶于水。本品无毒、无腐蚀性。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂，可于混炼时直接加入胶料中。本品单独使用时效果较差，如果与硫黄/促进剂体系并用则效果显著，它能显著改善硫化胶的抗返原性能和耐疲劳性能，也可与白炭黑（二氧化硅）并用改善补强性能和撕裂性能。本品用于半有效硫化体系效果特别好。

1.2　非硫黄硫化剂的种类及其应用

随着研究的深入，后来发现硫黄并非是唯一可用的硫化剂。1846 年，帕克斯（Parkes）发现一氯化硫溶液或其蒸气可在室温下硫化橡胶。这就是所谓的

"冷硫化法"，这一方法曾被广泛地用于薄型橡胶制品的硫化。1915 年，奥斯特洛梅斯连斯基发现有机过氧化物和芳香族硝基化合物具有硫化效果。1939 年，列瓦伊（Levi）研究了用重氮化合物使橡胶硫化的方法。随着合成橡胶品种的增加及其制品的发展，硫化方法和硫化剂的研究不断深入，发现了许多化合物具有硫化效果。因此，现在所称的硫化只是一个具有象征意义的工业术语，其实质是使线型的橡胶分子交联形成立体网状结构，而一切具有这种作用的物质均可称为硫化剂。

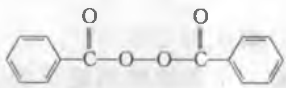
1.2.1 有机过氧化物及其应用

1.2.1.1 硫化剂 BPO

商品名称： 硫化剂 BPO（vulcanizing agent BPO）

化学名称： 过氧化苯甲酰（benzoyl peroxide）

分子结构：



CAS 登录号： [94-36-0]

物化性质： 白色粉末。干品极不稳定，摩擦、撞击、遇热或遇还原剂即能引起爆炸。不溶于水，微溶于乙醇，可溶于苯、氯仿等。熔点 103～106℃（分解）。贮存时应注入 25%～30%的水，并不可与有机易燃物（包括机油）相遇。应在低温下运输和贮存。

制造方法： 使双氧水与 30%液体氢氧化钠反应，生成过氧化钠溶液。再与苯甲酰氯反应，生成过氧化苯甲酰。反应适宜在 0℃左右进行，温度高则引起双氧水分解，苯甲酰氯也易水解生成苯甲酸而影响收缩率。

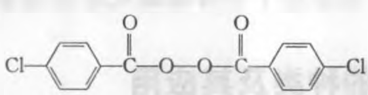
用途用法： 用作硅橡胶的硫化剂，可在混炼时加入胶料中，一般用量为 1.5～3.0 质量份。BPO 的优点是酸性物质对硫化的影响比其他过氧化物小得多。缺点是不能配用炭黑，因它会干扰硫化。硫化分解的产物会降低硫化胶的耐热性。它所需硫化温度较低，有时用于制作织物的聚氨酯涂层，也用于硫化偏氯乙烯与三氟氯乙烯共聚得到的氟橡胶。

安全事项： 本品有毒，有燃烧和爆炸的危险。

1.2.1.2 双对氯过氧化苯甲酰

化学名称： 双对氯过氧化苯甲酰（bis-*p*-chlorobenzoyl peroxide）

分子结构：



物化性质： 与 50%硅油膏及含 10%邻苯二甲酸丁酯组成的糊状物，相对密度 1.17。

制造方法： 4-氯苯甲酰氯在丙酮中与过氧化钠水溶液反应制得。作为硫化剂

使用时一般加入硅油膏、邻苯二甲酸酯类做成糊状物。

用途用法： 用作硅橡胶的硫化剂，可在混炼时直接加入胶料。胶料中不能使用炭黑。本品对酸的敏感性很小，特别适用于薄膜制品。

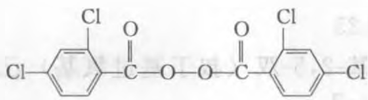
安全事项： 贮存应避火、避热。

1.2.1.3 硫化剂 DCBP

商品名称： 硫化剂 DCBP（vulcanizing agent DCBP）

化学名称： 过氧化双（2,4-二氯苯甲酰）[bis(2,4-aichlovobenzoyl)peroxide]

分子结构：



CAS 登录号： [1115-91-9]

物化性质： 白色吸湿性结晶粉末，微毒。溶于苯、甲基丙烯酸甲酯、氯仿和甲苯，微溶于二异丙醚和丙酮，不溶于水。对冲击和摩擦很敏感。因此一般制成湿粉或在各种惰性介质中的膏状体。

制造方法： 间二氯苯在无水氯化铝的存在下与乙酰氯在 100℃左右反应生成 2,4-二氯苯乙酮；后者用高锰酸钾于 95℃氧化制得 2,4-二氯苯甲酸。2,4-二氯苯甲酸与氯化亚砜反应获得的 2,4-二氯苯甲酰氯在丙酮中与过氧化钠水溶液在 5～10℃反应得到 2,4-二氯过氧化苯甲酰。此后经水洗、离心脱水，在 35～40℃下烘干得到干燥的 2,4-二氯过氧化苯甲酰。后者加入硅油经搅拌后可得硅油无水糊状物。

用途用法： 硅橡胶的常用硫化剂，可在混炼时加入胶料中，一般采用二次硫化工艺，第一次硫化温度为 100～120℃，第二次为 180～220℃，历时 2～10h。胶料中不能加炭黑。本品对酸的敏感性较小。适用于硅橡胶的无模硫化、热空气硫化，不会产生气孔。用于制造医用橡胶制品。

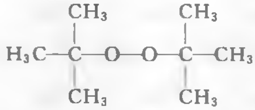
安全事项： 本品有微毒，对冲击和摩擦很敏感。

1.2.1.4 硫化剂 DTBP

商品名称： 硫化剂 DTBP（vulcanizing agent DTBP）

化学名称： 二叔丁基过氧化物（di-*tert*-butylperoxide）

分子结构：



CAS 登录号： [110-05-4]

物化性质： 无色至微黄色透明液体。相对密度（d_4^{20}）0.7940，折射率（n_D^{20}）1.3890，沸点 111℃（0.1MPa），熔点－40℃。闭口闪点 12℃，开口闪点 18℃。不溶于水，溶于丙酮、甲苯等有机溶剂。常温下稳定，对撞击不敏感。对

钢与铝无腐蚀作用，无明显毒性。便于贮运。

制造方法： 在硫酸存在下，叔丁醇与双氧水进行反应得叔丁醇过氧化氢。然后将其与叔丁醇进一步反应即得引发剂 A。

用途用法： 用作硅橡胶的硫化剂。对酸的敏感性较小，但胶料也应控制一定的 pH 值。本品硫化温度要求高达 140～180℃，但抗焦烧性能优良。为了避免硫化时产生气孔，宜采用加压硫化工艺。本品蒸气压高，易挥发，可将其吸附于分子筛使用。

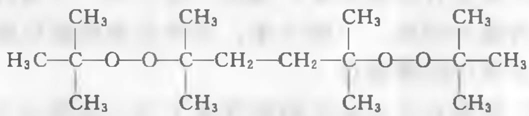
安全事项： 本品易挥发、易燃，贮存应密闭、避火。

1.2.1.5 硫化剂双 25

商品名称： 硫化剂双 25

化学名称： 2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）己烷［2,5-dimethyl-2,5-bis (*tert*-butyl peroxy) hexane］

分子结构：



物化性质： 浅黄色液体。相对密度 0.8650，熔点 8℃，沸点 50～52℃ (13Pa)，黏度 6.52mPa・s。溶于大部分的醇、醚、酯、酮、芳香烃等，不溶于水。

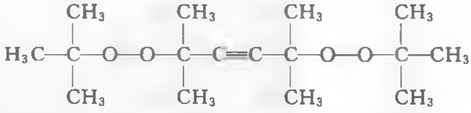
制造方法： 乙炔与丙酮及氢氧化钾在二甲苯、丁醇溶剂中反应所得的产物经水解后制得 2,5-二甲基乙炔二醇。后者在骨架镍催化下加氢所获得的 2,5-二甲基己二醇用过氧化氢进行过氧化，产物在硫酸的存在下用叔丁醇进行叔丁基化即得硫化剂双 25。

用途用法： 硅橡胶的有效高温硫化剂，可在混炼时加入胶料中。其硫化胶的拉伸强度和硬度均高，而伸长率和压缩变形皆低。本品也可用于交联聚乙烯、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶。

1.2.1.6 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基-3-己炔

化学名称： 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基-3-己炔［2,5-dimethyl-2,5-di (*tert*-butylperoxy)hexyne-3］

分子结构：



物化性质： 浅黄色液体。相对密度 0.886，熔点 8℃，黏度 7.4mPa・s，溶于醇、脂肪烃、芳香烃、酯、醚、酮，不溶于水。

制造方法： 参考硫化剂双 25 的合成方法制备 2,5-二甲基乙炔二醇，在酸催化下在较低温度先与过氧化氢反应，然后再升高温度与叔丁醇进行叔丁化反应后

得到本品。

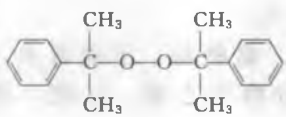
用途用法：用作乙丙橡胶的硫化剂，也用作聚乙烯、硅橡胶交联剂，可在混炼时直接加入胶料使用。其抗焦烧性能好，交联效率高，特别适用于厚壁制品及需要慢速硫化的大型制品。

1.2.1.7 硫化剂 DCP

商品名称：硫化剂 DCP（vulcanizing agent DCP）

化学名称：过氧化二异丙苯（dicumyl peroxide）

分子结构：



CAS 登录号：[80-43-3]

物化性质：无色透明菱形结晶，相对密度 1.082（20℃），折射率 1.5360，熔点 42℃，分解温度 120～125℃（迅速分解），升华温度 100℃（26.7Pa，不分解），在室温下稳定。

机械稳定性：锤重 2kg 的撞击 200mm；爆炸压力管的口径极限 5.0mm，对震动敏感性不强。

溶于苯、异丙苯、乙醚，微溶于冷乙醇，不溶于水。

活性氧含量：纯度为 100%者 5.92%；纯度为 95%者 5.62%。

半衰期（溶于苯中）：171℃，11min；117℃，10h；101℃，100h。本品需密封保管、贮于暗处。

制造方法：用亚硫酸钠将过氧化氢异丙苯在 62～65℃下还原为苄醇。然后在高氯酸催化剂的作用并在真空鼓泡抽水和 42～45℃下，使苄醇与过氧化氢异丙苯缩合生成过氧化二异丙苯缩合液。该缩合液经 10%氢氧化钠溶液洗涤、真空蒸馏提浓后，再溶于无水乙醇，于 0℃以下经搅拌、冷冻结晶、离心干燥即得到硫化剂 DCP。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的硫化剂，也可用于交联聚乙烯树脂，但不能用于交联丁基橡胶，可在混炼时加入胶料中。当用于丁腈橡胶时，用量为 1.25～1.75 质量份；用于聚氨酯橡胶时，用量为 3.5～5.0 质量份。

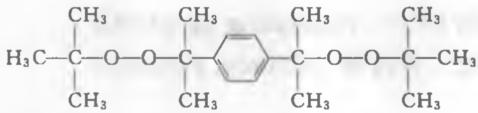
本品熔点高，蒸气压低，实际上不挥发。对酸的敏感性强，需调整胶料的 pH 值。可用于含炭黑胶料，以用炉黑为宜。槽黑和白炭黑带酸性，不宜使用。加入氧化锌能改善硫化胶的力学性能和老化性能。硫化乙丙橡胶和乙烯基乙酸乙酯橡胶时，加入活性剂如三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基磷酸酯或间亚苯基双顺丁烯亚胺后，交联度大大提高。随着 DCP 用量增加，交联度明显增加，定伸应力增高，压缩变形下降，但撕裂性能也下降。硫化胶耐老化，耐寒，不喷霜，不腐蚀金属，可用于白色、透明、耐热和要求低压缩变形的制品以及与金属结合的大型制品及注压制品。适用于蒸气、惰性气体、模型硫化。

安全事项：本品可燃，有很低的毒性。

1.2.1.8 1,4-双叔丁基过氧异丙基苯

化学名称：1,4-双叔丁基过氧异丙基苯［1,4-bis(*tert*-butyl peroxy diisopropyl)benzene］

分子结构：



CAS 登录号：［25155-25-3］

物化性质：浅棕色粉末。需密封，不能近火、近热。贮藏温度不宜高于25℃。熔点50℃左右。部分溶于乙醚、己烷、苯、氯仿、四氯化碳，不溶于水。

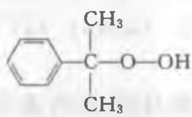
制造方法：由对二过氧化氢异丙基苯与叔丁醇反应制得。

用途用法：用作二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶的硫化剂，可在混炼时加入胶料中。用于丁腈橡胶时，交联效率高，需用量小。硫化胶耐热性好，压缩变形小，脆性温度低，低温屈挠性能好。

1.2.1.9 过氧化氢异丙苯

化学名称：过氧化氢异丙苯（cymyl hydroperoxide）

分子结构：



CAS 登录号：［80-15-9］

物化性质：无色液体。相对密度1.01～1.04，闪点61℃，其70%有效组分溶在乙醇、酮、异丙苯混合液中。

制造方法：异丙苯直接在空气中氧化获得。

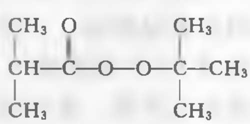
用途用法：用作丁苯橡胶的硫化剂，也可作为氯乙烯、丙烯酸酯的聚合引发剂，可在混炼时直接加入胶料。

安全事项：本品有毒、可燃、有爆炸危险。

1.2.1.10 叔丁基碳酸异丙酯

化学名称：叔丁基碳酸异丙酯（*tert*-butyl isopropyl carbonate）

分子结构：



物化性质：淡黄色液体。理论活性氧量9.08%。半衰期：57.3h（85℃）、8.7h（100℃）、1.4h（115℃）。分解温度158℃（半衰期1min）、98～99℃（半

衰期10h)。活化能141.2kJ/mol。

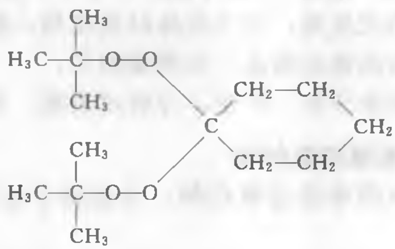
制造方法：由氯甲酸异丙酯与叔丁基过氧化钠反应制得。

用途用法：用作硅橡胶交联剂，也可用于交联其他橡胶。可于混炼时直接加入胶料中。

1.2.1.11 1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷

化学名称：1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷 [1,1-bis(*tert*-butylperoxy)cycolhexane]

分子结构：



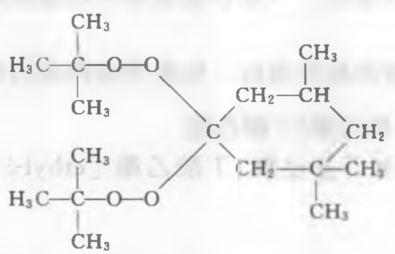
物化性质：理论活性氧量10.6%，活化能147.9kJ/mol，分解温度153℃。

用途用法：用作二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁苯橡胶的硫化剂，也可用于交联乙烯-乙酸乙酯共聚物和不饱和聚酯树脂。通常将本品与碳酸钙或邻苯二甲酸酯类混合后使用。

1.2.1.12 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷

化学名称：1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷 (1,1-di-*tert*-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohecane)

分子结构：



物化性质：无色液体。溶于大部分有机溶剂。临界温度为70℃。相对密度0.9039～0.9088。闪点57℃，燃点154℃，分解温度153℃。

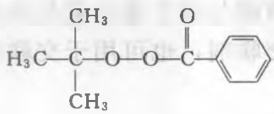
用途用法：用作乙丙橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯、聚氨酯橡胶的硫化剂，可在混炼时加入胶料中。

安全事项：应于低温、避火条件下贮存。

1.2.1.13 过苯甲酸叔丁酯

化学名称：过苯甲酸叔丁酯 (也称叔丁基过苯甲酸酯，*tert*-butylperbenzoate)

分子结构：



CAS 登录号：[614-45-9]

物化性质：油状不挥发性液体，有刺激性气味。相对密度 1.04。熔点 25.5℃。沸点 124℃。在沸点温度下即分解。溶于醇、醚、酯、烃、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙酯，不溶于水。闪点 65.5℃，对冲击不敏感。

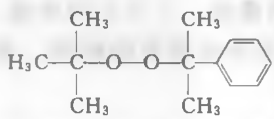
用途用法：硅橡胶的硫化剂，可于混炼时直接加入胶料中。其抗焦烧性能优良，操作安全，可用于高温硫化制品，如海绵制品。

安全事项：本品有刺激气味，可燃，分解时易爆，有毒。

1.2.1.14 叔丁基异丙苯基过氧化物

化学名称：叔丁基异丙苯基过氧化物，又名叔丁基枯基过氧化物（*tert*-butylcumyl peroxide）

分子结构：



物化性质：无色或淡黄色液体。沸点为 60～69℃，相对密度 0.942，闪点 102℃，在 115℃以上自动分解。溶于乙醇、丙酮、酯、芳香烃及氯化烃，微溶于水。室温下稳定性良好。

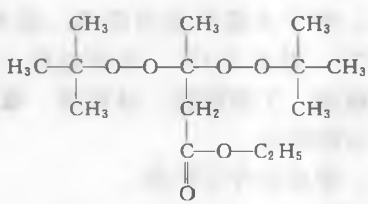
用途用法：用作天然橡胶、一般合成橡胶和硅橡胶的硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中。

安全事项：应避免使用酸性填料，如要用酸性填料则需配用氧化锌。

1.2.1.15 3,3-双(叔丁基过氧)丁酸乙酯

化学名称：3,3-双(叔丁基过氧)丁酸乙酯 [ethyl-3,3-bis(*tert*-butylperoxy) butyrate]

分子结构：

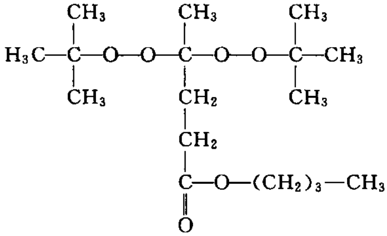


用途用法：用作二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶和丁苯橡胶的硫化剂，也可用于交联低密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙酯共聚物。在温度 149℃以上还可作为不饱和聚酯的硫化剂。本品通常与碳酸钙或邻苯二甲酸酯类混合后使用。

1.2.1.16 4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯

化学名称： 4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯 [*n*-buty-4,4-bis(*tert*-butylperoxy)valerate]

分子结构：



物化性质： 黄色液体。相对密度 0.95。闪点 71℃，燃点 163℃，分解温度 165℃。理论活性氧量 9.58%。活化能 154.7kJ/mol。

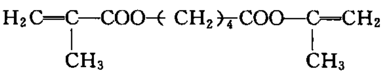
用途用法： 用作天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中。在乙丙橡胶中用量 4.0～5.0 质量份，在其他橡胶中用量为 2.5～3.5 质量份。

安全事项： 应贮存于低温、干燥、避光和避火的环境中。

1.2.1.17 丁二醇(2-甲基丙烯酸)酯

化学名称： 丁二醇(2-甲基丙烯酸)酯 (butylene glycol dimethacrylate)

分子结构：



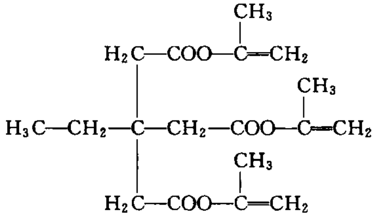
物化性质： 本品与硅酸盐的混合物为非飞扬的压敏性粉末，相对密度为 1.19。纯品为液体，相对密度为 1.01。

用途用法： 顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶采用过氧化物交联时作共交联剂，可在混炼时直接加入胶料中，混炼时有增塑作用，硫化时有增硬作用。

1.2.1.18 三羟甲基丙烷三(2-甲基丙烯酸)酯

化学名称： 三羟甲基丙烷三(2-甲基丙烯酸)酯 (trimethylol-propanetrimethacrylate)

分子结构：



物化性质： 纯品为液体，相对密度为 1.065。本品与硅酸盐的混合物为非飞

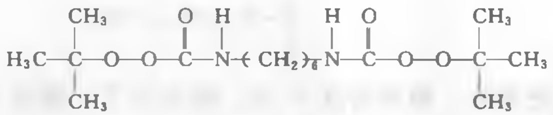
扬压敏性粉末，相对密度为 1.23。

用途用法：顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶采用过氧化物交联时作共交联剂，可在混炼时直接加入胶料中，混炼时有增塑作用，硫化时有增硬作用。

1.2.1.19 六甲基-N,N'-(叔丁基过氧化碳酸酯)

化学名称：六甲基-*N*,*N'*-(叔丁基过氧化碳酸酯)[hexamethylene-*N*,*N'*-bis (*tert*-iarybutyl peroxycarbamate)]

分子结构：

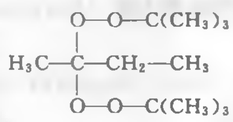


用途用法：用作氟橡胶的交联剂，可于混炼时直接加入胶料中，用量为 2.0～3.0 质量份。用本品交联的氟橡胶硫化胶的力学性能和耐热性能与采用过氧化物/共交联剂体系相当。

1.2.1.20 2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷

化学名称：2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷 [2,2-bis(*tert*-butyl peroxy)butane]

分子结构：



CAS 登录号：[2167-23-9]

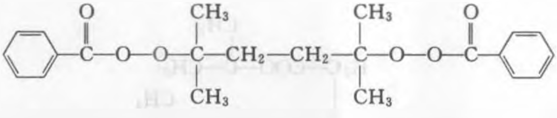
物化性质：理论活性氧量 13.68%。分解温度 199℃。活化能 107.8kJ/mol。商品通常是 50%本品的邻苯二甲酸二甲酯溶液。

用途用法：用作硅橡胶的硫化剂，也可用作不饱和聚酯和硅橡胶的交联剂，可在混炼时加入胶料中。

1.2.1.21 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酸)己烷

化学名称：2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酸)己烷 [2,5-dimethy-2,5-bis (benzoylperoxy)hexane]

分子结构：



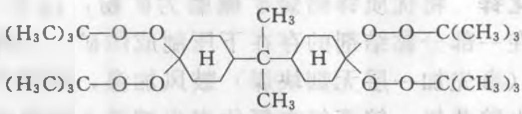
物化性质：白色结晶粉末，微具芳香味。熔点 117～119℃。理论活性氧量 8.28%。活化能 153.8kJ/mol。分解温度 162℃。

用途用法：用作硅橡胶、二元乙丙橡胶、不饱和聚酯的硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中。

1.2.1.22 2,2-双(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷

化学名称： 2,2-双(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷 [2,2-bis(4,4-di-*tert*-butyl peroxy cyclobexy)propane]

分子结构：



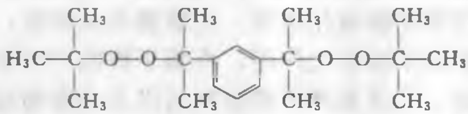
物化性质： 结晶状物。理论活性氧量 11.43%。活化能 148.4kJ/mol。分解温度 154℃。

用途用法： 用作硅橡胶硫化剂及不饱和聚酯的交联剂，可在混炼时加入胶料中。

1.2.1.23 1,3-双(2-叔丁基过氧基异丙基)苯

化学名称： 1,3-双(2-叔丁基过氧基异丙基)苯 [1,3-bis(2-*tert*-butyl peroxy isopropyl)benzene]

分子结构：



物化性质： 白色结晶粉末。表观密度 0.32g/mL。活性氧量>9.26%。闪点 120℃，熔点 50～52℃，燃点 210℃。

用途用法： 用作三元乙丙橡胶、丁腈橡胶和硅橡胶的硫化剂，也可用于交联聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯共聚物，可在混炼时加入胶料中使用。在同等交联效果情况下，添加量仅为 DCP 的 2/3。本品熔点和分解温度高，易于使用，刺激性臭味小。

安全事项： 本品可在常温下长期保存，使用无特殊要求。

1.2.2 金属氧化物及其应用

1.2.2.1 锌氧粉

商品名称： 锌氧粉，又名锌白 (zinc white)

化学名称： 氧化锌 (zinc oxide)

分子式： Zn_2O_2

CAS 登录号： [1314-13-2]

物化性质： 白色六角晶体或粉末。相对密度 5.41～5.67。熔点 1975℃ (5.27MPa)。加热至 1800℃ 升华。在高温时呈黄色，冷后恢复白色。折射率 (n_D) 2.0041。本品为两性氧化物。溶于酸、碱金属氢氧化物、氨水、碳酸铵和氯化铵溶液，不溶于水和乙醇，无臭，无毒。在空气中能吸收二氧化碳和水。宜贮存于干燥处，并与酸性或碱性物质相隔离，以免变质。

制造方法：

(1) 间接法氧化锌 由电解锌锭在600～700℃下经熔融后导入高温坩埚，金属锌在1250～1300℃的坩埚内经蒸发后用热空气进行氧化，生成的氧化锌经冷却、分离捕集得到成品。

(2) 直接法氧化锌 将优质锌焙烧矿碾磨为矿粉，过80目筛。然后将矿粉与无烟煤粉混合，在一部分黏结剂的存在下压制成团矿，并将其放入一个具有特殊炉箅的反射炉内（事先加一层无烟块煤）鼓风加温，焙烧炉中的氧化锌被炭或一氧化碳还原而放出锌蒸气，锌蒸气在氧化室内被进入室内的空气中的氧气、二氧化碳等氧化而成氧化锌。

(3) 活性氧化锌（湿法） 将低级氧化锌或锌矿砂等含锌原料，用硫酸（或盐酸）在pH值为5.4的条件下浸取并除去杂质。所得精制硫酸锌溶液经用碳酸钠沉淀获得碳酸锌，后者经水洗后于120～140℃下干燥，然后在400℃的高温下煅烧得到活性氧化锌。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的活性剂，有时也用作补强剂和着色剂，也可用作氯丁橡胶的硫化剂和改善导热性能的配合剂，一般用量为3.0～5.0质量份，可以水分散体形式用于胶乳。它是橡胶工业最重要的无机活性剂，加入胶料后不仅能加快硫化速率，还能提高交联度，对噻唑类、次磺酰胺类、胍类、秋兰姆类促进剂有活化作用。在氯丁橡胶中可作为酸接受体。氧化锌广泛用于各类橡胶制品，尤其是透明橡胶制品以及与食物接触的制品，用于氯丁橡胶作硫化剂时，宜与氧化镁并用，以改善抗焦烧性能。

安全事项：因能催化生成氯化氢，因此避免在氯磺化聚乙烯中使用。铅、铁、铜能使制品变色，镉能阻止氧化锌对某些促进剂的活化作用，这些微量金属还影响制品的老化性能，所以必须降低氧化锌中这些杂质的含量，尤其不应含铅和镉。

1.2.2.2 氧化镁

化学名称：氧化镁，也称轻质氧化镁（magnisium oxide）

分子式：MgO

CAS登录号：[1309-48-4]

物化性质：白色微细粉末，相对密度3.20～3.23。不溶于水和乙醇，溶于酸和铵盐。

制造方法：将纯碱溶液和苦卤（主要成分为氯化镁）或硫酸镁溶液在50～55℃下反应，生成碱式碳酸镁沉淀。将沉淀过滤洗涤，经热处理再脱水、煅烧、粉碎得成品。煅烧温度在900℃左右，时间约需8h。

用途用法：用作天然橡胶和丁苯橡胶的硫化活性剂和无机促进剂。在丁苯橡胶中能改善抗焦烧性能。可用于各类氯丁橡胶作为硫化剂、活性剂和无机促进剂。在氟橡胶中可用作氟化氢的接受体，能提高热稳定性。用于氯磺化聚乙烯能改善硫化胶力学性能。还可用作丁腈橡胶的补强剂。用于制造上述类型橡胶的制品如轮胎缓冲层胶料时，能提高其屈挠性能和层间的黏合力。本品在含氧化锌的

氯丁橡胶中使用时，用量可高达 5.0 质量份。用作硬质胶促进剂时，适用于蒸汽硫化。

安全事项：在空气中能吸收水分和二氧化碳使其活性降低，故应密封贮存。

1.2.2.3　一氧化铅

化学名称：一氧化铅（lead monoxide），又名黄丹、密陀僧

分子式：PbO

CAS 登录号：[1317-36-8]

物化性质：黄色粉末，相对密度 9.53，熔点 888℃，沸点 1470℃，不溶于水、乙醇，溶于乙酸、稀硝酸。有毒，在 300～450℃ 的空气中可转化为 Pb_3O_4，但在更高的温度下又转化为 PbO。贮存时应与酸碱隔离，并避免受潮。

制造方法：将铅（电解铅）在铅锅中加热至 400℃左右使之熔化，然后在大铅锅中不断搅拌氧化，由鼓风机抽出灰丹，并在电炉中二次氧化生成一氧化铅，经冷却粉碎为成品。

用途用法：用作天然橡胶及合成橡胶的硫化活性剂，对噻唑类、醛胺类促进剂有活性作用，能加快硫化速率，改善力学性能，也可用作无机促进剂。硫化速率中等，适用于热空气、直接蒸汽和模压硫化。在氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯中可用作硫化剂，还能改善硫化胶的耐酸和耐水性能。用于氯醚橡胶能改善耐热性和耐老化性能。对用对醌二肟作硫化剂的三元乙丙橡胶硫化也有活化作用。

本品还是防射线制品的重要配合剂，可用于制造 X 射线防护制品、硬质胶和绝缘制品等。本品有焦烧倾向，使用硬脂酸和松焦油能改善抗焦烧性能，与氧化镁并用，能改善耐热性能。

安全事项：本品密度大，有毒，在一般制品中不常用。它与胶料中的硫黄作用可生成黑色硫化铅使制品变黑，因此不宜用于浅色制品。易吸潮，结团，影响分散，所以应密封贮存。

1.2.2.4　氧化钙

化学名称：氧化钙（calcium oxide）

分子式：CaO

CAS 登录号：[1305-78-8]

物化性质：白色粉末。相对密度 3.35。易溶于酸，难溶于水，但能与水化合成氢氧化钙。

制造方法：用石灰石或碳酸钙在 900℃以上热分解制取。

用途用法：用作天然橡胶和合成橡胶的硫化活性剂，也是一种干燥剂，可直接加入胶料使用。用作活性剂时硫化制品易碎，耐老化性能较差。但氧化钙在胶料中能吸收硫化过程中产生的气体或水汽，防止制品出现气孔，也可用于低压硫化制品和对水分比较敏感的含尼龙纤维的胶料。本品也用作橡胶与金属黏合时中

间层硬质胶的促进剂。

安全事项：本品极易吸潮，应贮存于干燥环境中。

1.2.3 苯醌、苯醌衍生物及其应用

1.2.3.1 对苯醌二肟

化学名称：对苯醌二肟，又名对醌二肟（*p*-quinone dioxime）

分子结构：



CAS 登录号：[105-11-3]

物化性质：纯品为淡黄色针状结晶，分解点 240℃。工业品为褐色或紫褐色粉末，分解点较低。溶于乙醇，微溶于丙酮，不溶水、苯和汽油。易燃，贮存稳定。

制造方法：苯酚在 7～8℃亚硝化生成对亚硝基苯酚，经转为对醌单肟，再与盐酸羟胺在低于 70℃下反应即得本品。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和聚硫“ST”橡胶的硫化剂，特别适用于丁基橡胶，可在混炼时直接加入胶料中。用于丁基橡胶时，用量为 1.0～2.0 质量份，并配以 6.0～10.0 质量份二氧化铅或四氧化三铅，也可配 2.0～4.0 质量份促进剂 DM。在聚硫橡胶中使用时用量为 1.5 质量份左右，并配约 0.5 质量份的氧化锌。四氧化三铅和二氧化铅对本品有活性作用。在胶料中易分散，硫化速率快，定伸应力高。加入炭黑能改善力学性能。临界温度较低，有焦烧倾向。硫黄是温和的硫化延缓剂。防焦剂 NA、邻苯二甲酸酐以及秋兰姆、噻唑、二硫代氨基甲酸盐类促进剂能有效改善其操作安全性。用四氯苯醌作活化剂时，活性比氧化铅强得多。本品主要用于制造胶囊、水胎、电线、电缆的绝缘层和耐热垫圈，也用于自硫型胶黏剂。

安全事项：本品有毒，可燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。具有污染变色能力，不适用于白色和浅色制品。一般不宜使用硬脂酸。

1.2.3.2 硫化剂 DGM

商品名称：硫化剂 DGM，又名硫化剂 DQ（vulnoc DGM，actor DQ）

化学名称：对，对′-二苯甲酰对醌二肟，又名二苯甲酰对醌二肟（*p*，*p*′-dibenzoyl quinine dioxime）

分子结构：



CAS 登录号：[120-52-5]

物化性质：工业品为灰棕色粉末。相对密度 1.37。温度高于 200℃即分解。无毒。不溶于丙酮、苯、汽油、水和乙醇。贮存稳定。

制造方法：由苯甲酰氯和对醌二肟反应而成。

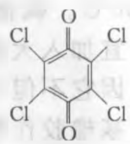
用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶硫化剂。在胶料中易分散。由于含有苯甲酰基，故迟延性大。使用氧化物作活性剂，硫化速率快，定伸应力高。特别适用于丁基橡胶制造内胎、硫化胶囊、水胎、电线电缆绝缘层及一般制品。在含炭黑丁基橡胶胶料中用量为 6.0 质量份左右，并配以 10 质量份左右的四氧化三铅或氧化铁；在不含炭黑的丁基橡胶胶料中用量为 6.0 质量份左右，四氧化三铅或氧化铁的用量只需 4.0 质量份左右。

安全事项：本品不宜配用酸性物质如硬脂酸、槽黑等。本品有污染性，易变色，不宜用于白色和浅色制品。

1.2.3.3　四氯代对苯醌

化学名称：四氯代对苯醌（2,3,5,6-tetrachloride quinone）

分子结构：



物化性质：金黄色粉末。无毒。相对密度 1.97。熔点不低于 270℃。有升华性质。贮存稳定性良好。微溶于热乙醇，不溶于水、汽油、苯。在酸性介质中稳定，在碱性介质中产生分解。

制造方法：由 2,3,6-三氯苯酚进行氧化氯化制得。

用途用法：天然橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的无硫配合硫化剂。也可用作丁基橡胶的活性剂。在胶料中分散性好，与金属黏合性能好。用于天然橡胶，既能加快硫化速率，又能提高定伸应力。用于丁腈橡胶可得耐热制品。在氯丁橡胶的无硫配合中如与秋兰姆或二乙基二硫代氨基甲酸硒并用也能得到良好的效果。本品对噻唑类促进剂有迟延作用，主要用于制造丁基橡胶内胎、硫化胶囊、耐热制品及绝缘电线等，可于混炼时直接加入胶料中，一般用量为 0.5～1.0 质量份，并配以 1.0～2.0 质量份对醌二肟及 1.0～4.0 质量份促进剂 DM。

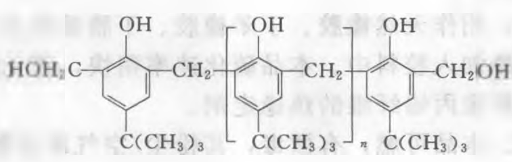
安全事项：本品易使胶料变色，不宜用于白色和浅色制品。

1.2.4　合成树脂及其应用

1.2.4.1　对叔丁基苯酚甲醛树脂

化学名称：对叔丁基苯酚甲醛树脂，又名 101 树脂，2402 树脂（*p*-*tert*-butylphenol-formaldehyde resin）

分子结构：



物化性质： 浅黄色透明松香状固体，软化点在 70℃以上。溶于苯、二甲苯和汽油。贮运时不宜放在过热的场所，以防结块，但结块对性能无影响。

制造方法： 苯酚和异丁烯在硫酸或强酸性离子交换树脂催化下于 150℃左右烷基化生成对叔丁基苯酚，后者在碱性催化剂（消石灰或氢氧化钠）存在下与甲醛进行缩合，缩合温度为 95～100℃，时间为 4.5～5h，加人稀乙酸溶液或稀硫酸溶液中和、酸化、静置分掉废酸液后，加入甲苯溶解树脂。然后用 50℃左右的热水洗涤树脂中的甲苯溶液至中性，在真空下蒸出水分和甲苯（温度不超过 130℃），放出冷却后得成品。

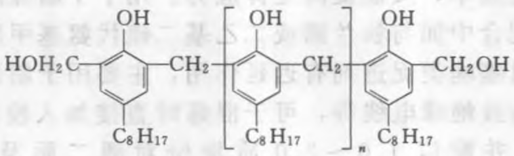
用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶的有效硫化剂，主要用作丁基橡胶硫化剂，可于混炼时加入胶料中，通常需配以氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、二氯化锡、三氯化铁等卤化物以提高其活性。一般用量在 12 质量份以下，硫化温度 125～300℃。硫化胶具有优异的耐热性能，压缩变形小。为提高硫化胶的高温强度，宜加入大量补强炭黑。当用作金属氯化物的硫化活性剂时，不应使用氧化锌，因它不但不能改善耐热性，反而会增大永久变形。若用氯磺化聚乙烯或溴化丁基橡胶作活性剂时，加入氧化锌能增加耐热性，也能减少压缩变形，主要用于制造胶囊，也用于天然橡胶和丁苯橡胶的胶黏剂。

安全事项： 本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

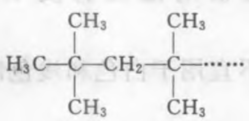
1.2.4.2 对叔辛基苯酚甲醛树脂

化学名称： 对叔辛基苯酚甲醛树脂（*p-tert*-octylphenol-formaldehyde resin）

分子结构：



式中，C_8H_{17}为：



物化性质： 黄棕色至浅棕黑色松香状固体，软化点 75～90℃。不溶于水，溶于苯、甲苯、二甲苯、溶剂汽油、煤油、松节油、丙酮、乙酸乙酯、乙醚和硅油等有机溶剂。

制造方法： 苯酚与二异丁烯烷基化得对叔辛基苯酚，然后在碱性催化剂存在下与甲醛缩合而成。

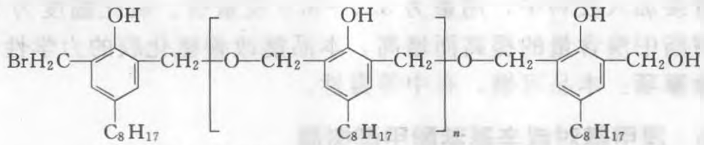
用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶的有效硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中。本品硫化速率稍快，硫化胶性能好，也可用作丁基橡胶的增黏剂和聚丙烯纤维的热稳定剂。

安全事项： 本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

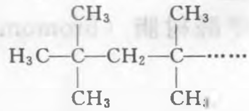
1.2.4.3　溴甲基羟甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂

化学名称： 溴甲基羟甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂

分子结构：



式中，C_8H_{17}为：



物化性质： 黄棕色透明树脂状固体。相对密度 1.06。熔点 50～51℃。溶于苯、甲苯、二甲苯、乙醇、丙酮、溶剂汽油等有机溶剂。稍有卤素气味。

制造方法： 本品的制备步骤如下。

(1) 烷基化　苯酚与二异丁烯在酸性催化剂（硫酸或以活性白土为主催化剂、磷酸为助催化剂的混合催化剂）存在下于 60℃左右进行烷基化反应，生成对叔辛基苯酚。

(2) 缩合　在氢氧化钠存在下，对叔辛基苯酚与甲醛缩合生成单和双羟甲基对叔辛基苯酚。

(3) 溴化反应　单和双羟甲基对叔辛基苯酚与氢溴酸（40%）反应，其中一部分羟基变为溴甲基，同时生成水。

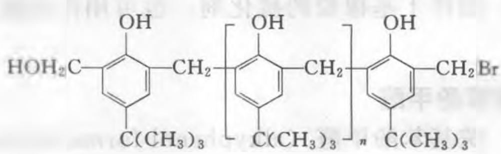
用途用法： 主要用作丁基橡胶的硫化剂，也能用于其他橡胶的硫化，使用本品不需另加活性剂，在丁基橡胶中用量为 12～15 质量份，在氯化丁基橡胶中用 5 质量份左右。在操作温度下易分散。硫化速率快，在 166～177℃时，10～60min 即可充分硫化。抗焦烧性能良好。可配用一般炭黑，但不能用含碱性矿物填料，如碳酸钙中含有 0.2%氧化钠杂质时即完全破坏硫化。使用本品硫化的丁基橡胶耐热老化性能优于其他树脂。热老化后的硫化胶具有高的拉伸强度、伸长率和优良的耐臭氧性能。耐屈挠、低的永久变形和耐老化性能均佳。广泛用于制造耐热制品，如硫化胶囊、输送带和垫圈等。用本品硫化的氯化丁基橡胶具有良好的耐臭氧性能，还具有优良的粘接性能，可用于制压敏胶黏剂。

安全事项： 本品具有卤味，使用无特殊要求。

1.2.4.4　溴甲基对叔丁基苯酚甲醛树脂

化学名称： 溴甲基对叔丁基苯酚甲醛树脂（bromomethyl-*p*-*tert*-butyl phenol formaldehyde resin）

分子结构：



物化性质：淡黄到深棕色透明树脂。熔点 62～78℃。燃烧温度 206℃，自燃温度 357℃。溶于甲苯、苯、丙酮，不溶于水。

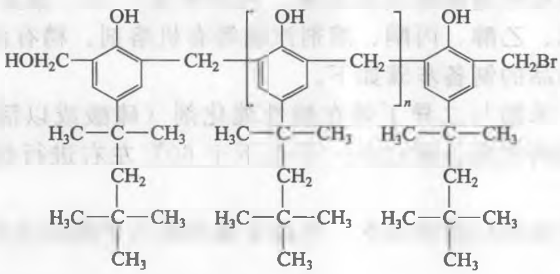
用途用法：用作丁基橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中，用量为 3.0～8.0 质量份。硫化温度为 160～170℃。其活性随树脂中溴含量的提高而增高，本品能改善硫化胶的力学性能。

安全事项：本品可燃，有中等毒性。

1.2.4.5 溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂

化学名称：溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂（bromomethyl-*p*-*tert*-octyl phenol formaldehyde resin）

分子结构：



物化性质：淡黄到浅棕色树脂。熔点 54～67℃，燃烧温度 300℃，自燃温度 360℃。溶于丙酮、甲苯、苯、乙醇，不溶于水。

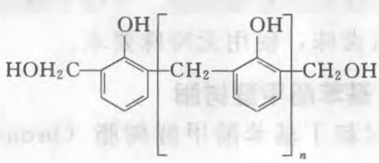
用途用法：用作丁基橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯以及液态二烯烃类橡胶的硫化剂，可于混炼时直接加入胶料中，用量为 2.0～10.0 质量份。硫化温度范围 25～100℃。硫化胶力学性能及耐热性能优良，胶料与金属的粘接强度高。其活性随含溴量增加而提高，主要用于制造橡胶工业制品。

安全事项：本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.2.4.6 苯酚甲醛树脂

化学名称：苯酚甲醛树脂（phenol-formaldehyde resin）

分子结构：



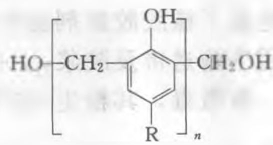
物化性质：黄至棕色透明固体。溶于乙醇。

用途用法：用作丁基橡胶的硫化剂，也可用作胶黏剂，可在混炼时直接加入胶料中使用。

1.2.4.7 烷基苯酚甲醛

化学名称：烷基苯酚甲醛（alkyphenol-formaldehyde resin）

分子结构：



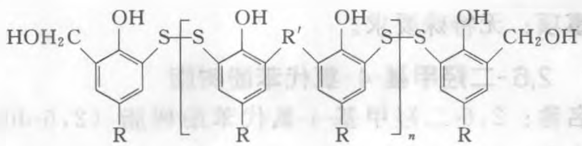
物化性质： 琥珀色块状树脂，不同的 n 值及不同的烷基 R 的树脂其软化点、相对密度不同。溶于芳香烃及脂肪烃、干性油及酮。

用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶的有效硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中。

1.2.4.8　含硫的烷基酚醛树脂

化学名称： 含硫的烷基酚醛树脂（alkyl phenol-formaldehyde resin with sulfur）

分子结构：



式中，R 为 H、烷基、芳基；R′为 $-CH_2-O-CH_2-$ ，$>CH_2$ ；$n=0\sim2$

物化性质： 深褐色固态物，其软化温度范围为 80～95℃。

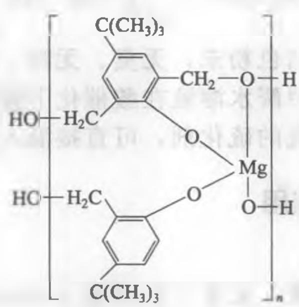
用途用法： 用作天然橡胶、二烯类合成橡胶及丁基橡胶的硫化剂，可单独使用，也可与硫黄并用以改善氯化丁基橡胶与有规立构橡胶的共硫化性能，用量为 3.0～12 质量份。其硫化胶的性能优于次磺酰胺与硫黄体系的硫化胶。本品还能用作稳定剂、分散剂和增塑剂，以及改善硫化胶的黏合性能。用于轮胎能将硫化温度提高到 185～190℃，硫化效率提高 30%～40%。

安全事项： 本品有微毒。

1.2.4.9　镁螯合的对叔丁基酚醛树脂

化学名称： 镁螯合的对叔丁基酚醛树脂（magnesium chelating-*p*-*tert*-butyl-phenol formaldehyde resin）

分子结构：



物化性质： 黄绿色不飞扬粒状粉末。溶于丙酮、甲苯、汽油，不溶于水。可

燃，燃烧温度为200℃，自燃温度为480℃。

用途用法：用作冷固化氯丁橡胶胶黏剂的有效硫化剂，可缩短黏合界面固化时间，提高粘接强度，适用于输送带及胶浆，一般用量为10质量份左右。

安全事项：本品可燃，有微毒，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.2.4.10 苯酚二醇树脂

化学名称：苯酚二醇树脂（resin of the phenol dialcohol）

物化性质：黄至棕色半透明树脂，脆性，软化温度80～90℃。

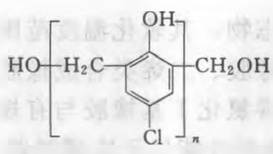
用途用法：丁基橡胶用硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中，同时加入少量氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、溴化丁基橡胶和某些金属氯化物（如氯化亚锡二水合物）能增加本品的活性。能显著提高硫化胶的热稳定性，特别适用于丁基橡胶硫化胶囊，也可用于制造蒸汽胶管、耐热输送带、垫圈、水泵隔膜及耐化学品和耐热要求高的制品。

安全事项：无特殊要求。

1.2.4.11 2,6-二羟甲基-4-氯代苯酚树脂

化学名称：2,6-二羟甲基-4-氯代苯酚树脂（2,6-dihydroxymethyl-4-chlorophenol resin）

分子结构：

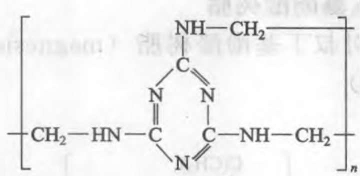


用途用法：用作丁基橡胶用硫化剂，可于混炼时直接加入胶料中。

1.2.4.12 蜜胺甲醛树脂

化学名称：蜜胺甲醛树脂（melamine-formaldehyde resin）

分子结构：



物化性质：黄色液体至白色粉末，无臭、无味、无毒。

制造方法：三聚氰胺、甲醛水溶液在酸催化下缩聚脱水制得。

用途用法：用作羧基胶乳的硫化剂，可直接混入胶乳中使用。

1.2.5 胺类化合物及其应用

1.2.5.1 三亚乙基四胺

化学名称：三亚乙基四胺，又名三乙四胺（triethylene tetramine）

分子结构：$H_2N—C_2H_4—NH—C_2H_4—NH—C_2H_4—NH_2$

CAS 登录号：[112-24-3]

物化性质：淡黄色黏稠液体。具氨味。有毒。易溶于水、乙醇，贮存时应防潮。三亚乙基四胺相对密度为 0.9818，熔点 12℃，沸点 277.5℃，折射率（n_D^{25}）1.4951。

制造方法：二氯乙烷和氨水在管式反应器中进行热压氨解反应，反应温度 150～250℃，压力约 3.92MPa。以液碱中和得到混合游离胺，浓缩分出氯化钠后，将粗品经减压分馏，收集三亚乙基四胺和四亚乙基五胺馏分，即得成品。

用途用法：作为氟橡胶和丙烯酸酯橡胶的硫化剂，用于橡胶工业制品。可在混炼时直接加入胶料中。

安全事项：本品具有氨味，有毒，贮存应防潮。

1.2.5.2 四亚乙基五胺

化学名称：四亚乙基五胺（tetraethylene pentamine）

分子结构：$H_2N—C_2H_4—NH—C_2H_4—NH—C_2H_4—NH—C_2H_4—NH_2$

CAS 登录号：[112-57-2]

物化性质：液体，相对密度 0.999，沸点 151～152℃。25℃时折射率为 1.5015。溶于水。

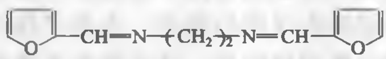
制造方法：二氯乙烷和氨水在管式反应器中进行热压氨解反应，反应温度 150～250℃，压力约 3.92MPa。以液碱中和得到混合游离胺，浓缩分出氯化钠后，将粗品经减压分馏，收集三亚乙基四胺和四亚乙基五胺馏分，即得成品。

用途用法：作为氟橡胶硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中，一般用量为 6.0 质量份左右。

1.2.5.3 *N*,*N*′-双呋喃亚甲基-1,6-亚己基二亚胺

化学名称：*N*,*N*′-双呋喃亚甲基-1,6-亚己基二亚胺（又名双呋喃亚甲基己二胺）（*N*,*N*′-bisfurfurylidene-1,6-hexylenediimine）

分子结构：



物化性质：白色粉末，稍有氨味。相对密度 1.23。熔点 44～46℃。溶于苯、醇、酮、酸，不溶于水。有吸潮性。在光和空气作用下逐渐发黑。

制造方法：由过量糠醛和己二胺在常温下缩合，粗品经水洗精制而成。要求糠醛有较高的纯度，否则影响成品的外观。

用途用法：用作氟橡胶用硫化剂，可在混炼时直接加入胶料中，一般用量为 1.5～5.0 质量份。本品操作安全，硫化速率快，硫化胶力学性能较佳。

安全事项：有吸潮性，在光和空气作用下会变黑。

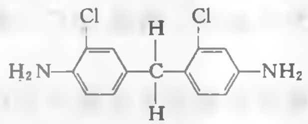
1.2.5.4 硫化剂 MOCA

商品名称：硫化剂 MOCA（vulcanizing agent MOCA）

化学名称：3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷，又名亚甲基双邻氯苯胺（3,

3′-dichloro-4,4′-diamino-diphenylmethane)

分子结构：



物化性质：白色至淡黄色疏松针状结晶。固体相对密度1.44，熔融物相对密度（107℃）1.26。熔点范围101～104℃。加热变黑色。溶于酮和芳香烃。微有吸湿性。在密闭容器中贮存具有一定的稳定性，注意避光、防潮。

制造方法：先将邻氯苯胺与盐酸反应生成邻氯苯胺盐酸盐，然后滴加甲醛缩合成MOCA粗品，加完甲醛后升温进行保温回流，再用烧碱中和至pH值9～10。水蒸气蒸馏蒸出过量邻氯苯胺，经水洗后加入乙醇水溶液，再升温溶解MOCA粗品。在80℃下保温回流，然后放入结晶槽进行重结晶。结晶烘干后即得成品。

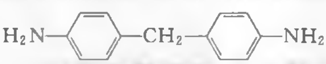
用途用法：用作聚氨酯橡胶硫化剂，也用于交联环氧树脂，可直接加入混炼胶或聚氨酯液体组分中。本品在液体聚氨酯橡胶中能平衡适用期和硫化性能，用于交联聚醚型聚氨酯橡胶时，即使在－40℃低温下硫化胶仍能保持柔顺性。

安全事项：本品加热变黑，有毒，有致癌性，有燃烧爆炸危险。

1.2.5.5 对,对-二氨基二苯基甲烷

化学名称：对,对′-二氨基二苯基甲烷（*p*,*p*′-diamindiphenyl methane）

分子结构：



物化性质：白色结晶粉末。遇光时变暗色。熔点90℃左右。相对密度1.15。溶于丙酮、乙醇、苯、乙醚，基本不溶于水，有毒。

制造方法：由苯胺与盐酸反应生成苯胺盐酸盐，再滴加甲醛进行缩合制得。

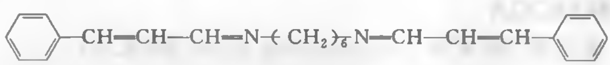
用途用法：用于快速交联聚氨酯橡胶，制造浇注制品及涂层，也可交联环氧树脂，制造浇注制品、涂层和含纤维的制品。本品可作为氯丁橡胶的促进剂和活性剂，有噻唑存在时，活化作用更明显，还可作为天然橡胶、通用合成橡胶的防老剂，与氯化钠并用时能作含异氰酸酯聚合物的硫化剂。通常用量为1.0～5.0质量份。

安全事项：本品应贮于避光环境，不宜制造与食物接触的制品。

1.2.5.6 *N*,*N*′-二亚肉桂基-1,6-己二胺

化学名称：*N*,*N*′-二亚肉桂基-1,6-己二胺（*N*,*N*′-dicinnamylidene-1,6-hexane-diamine）

分子结构：



物化性质：褐色粉末，有毒，相对密度为1.09。具肉桂味。熔点为82～88℃。

用途用法： 用作氟橡胶硫化剂，在含炭黑胶料中一般用量为2.0～3.0质量份，在添加填料胶料中用量为3.0～4.0质量份。通常采用149℃一段模压硫化30min，二段204℃热空气硫化24h。本品操作安全，硫化胶性能优良。

安全事项： 本品有肉桂味，有毒，不宜用于与食物接触的制品。

1.3 促进剂种类及其应用

1.3.1 概述

1.3.1.1 促进剂概述

硫化促进剂（简称促进剂）是指加入胶料后能缩短硫化时间、降低硫化温度的物质。例如，仅用硫黄（3质量份）硫化天然橡胶（100质量份）时，达到最佳硫化的时间为5h，并用氧化锌（5质量份）后需要4h，再并用促进剂M（2-硫醇基苯并噻唑，1质量份）和硬脂酸（1质量份）后，只用20～30min即可完成硫化，而且所制得的硫化胶的物性要好得多。

促进剂的发明和发展就像固特异发明橡胶的硫化方法那样，出于偶然性。奥恩斯拉格（Oenslager）于1906年在美国研究天然橡胶的质量稳定性时，偶然发现了苯胺的硫化促进效能。为了抑制苯胺的挥发性和毒性，奥思斯拉格用苯胺与二硫化碳缩合制得的二苯基硫（CA）取代了苯胺。贝福德（Bedford）为解决CA的焦烧问题，在研究其硫化机理时使用硫黄与之反应，结果发现了有促进效能的促进剂M。1925年，贝福德和塞布雷（Sebrell）在美国获得促进剂M的专利；在此之前的1920年，布鲁尼（Brunt）和罗迈尼（Roman）在意大利获得了促进剂M的专利，他们也发现了M的二硫化物及其金属盐作为促进剂的宝贵性能。噻唑类促进剂硫化操作安全，硫化胶的物性良好，被视为促进剂发展的里程碑。

在此期间，人们还以CA为原料开发出促进剂D（二苯胍）。在1931年，德国拜耳公司把M的胺盐进行氧化制得了次磺酰胺促进剂，它具有硫化起步迟、硫化速率快的优点，被誉为迟效高速促进剂，一问世就受到世界各大轮胎公司的关注，发展迅猛，至今仍无新类型的促进剂能够替代。

以上的促进剂都是以芳香胺为基础原料而开发的。此外，在研究如何防止合成橡胶氧化时，人们发现氮杂环己烷不仅能有效地防止橡胶氧化，而且有硫化促进作用，并从中得知，强的有机碱都可作为天然橡胶硫化促进剂。促进剂的研究范围由此扩大到了芳香族胺以外的脂肪族胺、脂环族胺和杂环胺，进而开发了胺与醛的反应产物，如胺与二硫化碳和碱反应生成的二硫代氨基甲酸盐，二硫代氨基甲酸钠的氧化产物秋兰姆二硫化物。1912年，霍夫曼（Fritz Hofmann）、德布鲁克（K. Delbrhck）和包格曼（M. Bogmann）发现二硫代氨基甲酸盐可用作促进剂，莫罗尼（Molony）在20世纪20年代发现使用秋兰姆作促进剂可用于低硫配方。此外，在1915年奥斯特洛梅斯连斯基（Ostromislensky）最早使用烷基黄原酸锌作为促进剂。

1.3.1.2 促进剂的分类

促进剂种类繁多，系统分类难。最初橡胶工业以使用天然橡胶为主，因此，基于对天然橡胶的使用效果，以促进剂 M（半超促进剂）为基准划分出超速促进剂、半超速促进剂、中速促进剂和低速促进剂。随着合成橡胶的发展，发现这种分类方法对合成橡胶却不适用。在天然橡胶中为超速促进剂的品种，在某一合成橡胶中可能为低速促进剂。两种以上的弱促进剂（如促进剂 M 和促进剂 D）并用时，显示出强促进效能（协同作用）。再者，即使化学结构相近的促进剂，由于促进效能不同，往往有归入不同种类的情况。因此，这种分类方法不够全面和准确。

现在一般采用按化学结构分类的方法进行分类，结构相似的促进剂促进作用也相近。

按化学结构可将促进剂分为：噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐、胍类、硫脲类、黄原酸盐类和醛氨类。混合型促进剂也有一些品种，所以，也可单独列为一类。以芳香族伯胺、脂肪族仲胺、脂肪醇和氨分别为基本原料，合成各类促进剂。

除上述两种分类方法外，还有一种分类方法，即以促进剂本身的酸碱性或与硫化氢反应生成的酸碱性分类。各类促进剂的酸碱性见表 1-1。这种分类方法对并用效果有意义，但难以作为促进效能大小的标准。

表 1-1 促进剂的酸碱性

分类	分类依据	示例
酸性促进剂	本身为酸性或与硫化氢反应生成酸性化合物	噻唑、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐等类
碱性促进剂	本身为碱性或与硫化氢反应生成碱性化合物	胍类、醛氨类
中性促进剂	与硫化氢反应同时生成酸性和碱性两种化合物或本身能解离成碱性和酸性化合物的盐类	次磺酰胺类、硫脲类

1.3.1.3 促进剂的功能与选用

理想的促进剂应具有如下功能：

① 焦烧时间长（硫化之前的加工安全性高）；

② 硫化时间短（硫化起步快，生产效率高）；

③ 硫化曲线平坦（平坦硫化时间长，无硫化返原）；

④ 无毒，无污染性。

在实际应用中，将促进剂与其他硫化体系助剂一起加入橡胶中，在硫化之前的混炼、挤出等一系列加工过程中应绝对不发生焦烧，在硫化过程中则应尽可能在短的时间内完成交联。此外，不论硫化时间延长多久，硫化胶的物性都不应下降。但目前尚未找到同时满足全部上述条件的促进剂品种，只有次磺酰胺类促进剂比较理想。

次磺酰胺类促进剂焦烧时间长，硫化起步快，有平坦性，性能优良。因此现

在大量使用。秋兰姆类促进剂焦烧时间很短，短时间内即可完成硫化；胍类促进剂硫化曲线呈缓坡形；噻唑类促进剂的硫化曲线有一定平坦性。

配合促进剂的橡胶可分为高不饱和性橡胶、低不饱和性橡胶和其他类橡胶。在选用的过程中，天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶等高不饱和性橡胶一般以使用次磺酰胺类促进剂为主，并用胍类、噻唑类等促进剂。丁基橡胶、三元乙丙橡胶等低不饱和性橡胶采用秋兰姆类或二硫代氨基甲酸盐类的硫黄硫化体系，或对醌二肟类，或树脂类硫化体系。对其他类的橡胶，如氯丁橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯等含卤橡胶可使用咪唑啉类或硫脲类促进剂。

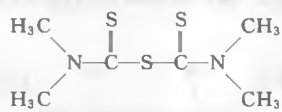
1.3.2 秋兰姆类促进剂及其应用

1.3.2.1 促进剂 TMTM

商品名称： 促进剂 TMTM（TMTM）

化学名称： 一硫化四甲基秋兰姆（tetramethyl thiuram monosulfide）

分子结构：



CAS 登录号： [97-74-5]

物化性质： 黄色或淡黄色结晶粉末。相对密度 1.37～1.40，熔点 110℃。溶于苯、丙酮、二氯乙烷、二硫化碳、甲苯、氯仿，微溶于乙醇和乙醚，不溶于汽油和水。无臭，无味，无毒，贮藏稳定。

制造方法： 将二硫化四甲基秋兰姆用氰化钠（或氰化钾）脱硫即得一硫化四甲基秋兰姆。

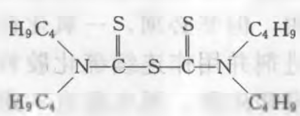
用途用法： 本品用作天然橡胶与合成橡胶的超促进剂，硫化临界温度为 121℃，抗焦烧性能优良，也可作为 W 型氯丁橡胶的弱促进剂，在通用 G 型氯丁橡胶中有延缓硫化的效应。不污染，不变色，主要用于制造电缆、轮胎、胶管、胶带、彩色制品和透明制品、鞋类和耐热制品等。本品需配用氧化锌作活性剂，脂肪酸可用，但非特别必须。可单用，也能与噻唑、醛胺、胍类促进剂并用。在胶乳中与二硫代氨基甲酸盐并用时，能减少胶乳早期硫化的倾向。

安全事项： 本品长期贮存或与强酸一起加热时会分解，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.3.2.2 一硫化四丁基秋兰姆

化学名称： 一硫化四丁基秋兰姆（tetrabutyl thiuram monosulfide）

分子结构：



物化性质： 棕色液体，无毒。相对密度 0.98。能溶于丙酮、苯、乙醚、汽

油、二氯乙烷，不溶于水，贮存稳定。

制造方法：将二硫化四丁基秋兰姆在水（或乙醇）中，用氰化钠（或氰化钾）在 40～50℃下脱硫即得一硫化四丁基秋兰姆。

用途用法：本品是天然橡胶与合成橡胶的超促进剂，主要用于制造内胎和一般工业制品。在天然橡胶中单用时，硫化平坦性较窄，但在操作温度下有显著的后效性。在丁苯橡胶中硫化，平坦性中宽，不易焦烧，可活化噻唑类促进剂，也可与醛胺、胍类促进剂并用。使用本品时，可配用一般量的氧化锌和硫黄，硬脂酸可用可不用。

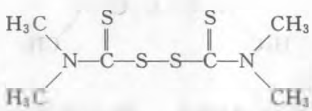
安全事项：本品不污染，不变色，可用于浅色制品。由于其后效性大，不宜用于低硫配合。

1.3.2.3 促进剂 TMTD

商品名称：促进剂 TMTD，又名福美双

化学名称：二硫化四甲基秋兰姆，又名双(二甲基硫代氨基甲酰)二硫化物[tetramethyl thiuram disulfide，bis(dimethylthiocarbamyl)disulfide]

分子结构：



CAS 登录号：[137-26-8]

物化性质：白色结晶粉末。由氯仿、乙醇混合溶剂重结晶所得，产品熔点 155～165℃，相对密度 1.29（20℃）。溶于苯、丙酮、氯仿、二硫化碳，微溶于乙醇和乙醚，不溶于水、稀碱、汽油。无味，但对呼吸道、皮肤有刺激作用。贮存稳定。与水共热生成二甲胺和二硫化碳。

制造方法：先用二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠在 30～40℃的条件下制成二甲基二硫代氨基甲酸钠，然后将 100∶1 的空气与氯气通入二甲基二硫代氨基甲酸钠中，氧化得二硫化四甲基秋兰姆。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的超促进剂，加热到 100℃以上即缓慢分解析出游离硫，故因此也可用作硫化剂，有效硫黄含量约 13.3%。用硫黄硫化丁基橡胶时，60%本品和 40%促进剂 M 及氧化锌是较好的促进配合体系，该体系可用二硫代氨基甲酸盐进一步活化。本品也能用于三元乙丙橡胶。氯磺化聚乙烯橡胶用金属氧化物交联时，也常常加入本品。本品还能延缓 G 型、GN 型氯丁胶的硫化。在胶乳中应用本品可减少二硫代氨基甲酸盐早期硫化的倾向。本品主要用于制造轮胎、内胎、胶鞋、医疗用品、电缆和工业制品。由于它不污染、不变色，也可用于制造与食物接触的橡胶制品。作为主促进剂使用时，需用氧化锌活化，硬脂酸可用，但非必须。一氧化铅有抑制作用，是噻唑类优良的助促进剂，也可与其他促进剂并用作连续硫化胶料的促进剂。

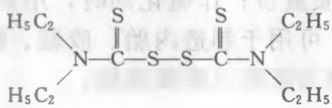
安全事项：避免接触眼睛和皮肤，因本品有一定毒性，有很强的杀虫灭菌性能。其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.3.2.4 双硫醒

商品名称： 双硫醒，又名戒酒硫

化学名称： 二硫化四乙基秋兰姆，又名双(二乙基硫化氨基甲酰)二硫化物[tetraethyl thiuram disulfide，bis(diethylthiocarbamyl)disulfide]

分子结构：



CAS 登录号： [97-77-8]

物化性质： 白色粉末。相对密度 1.17～1.30，熔点 73℃。溶于丙酮、苯、甲苯、二硫化碳和氯仿，微溶于乙醇和汽油，不溶于水、稀酸和稀碱，无味，对皮肤和黏膜有刺激作用。贮存稳定。

制造方法： 二乙胺、二硫化碳和氢氧化钠在 30～40℃下制得二乙基二硫代氨基甲酸钠，然后在一氧化氮的存在下，再将二乙基二硫代氯基甲酸钠在低于10℃时用空气氧化得二硫化四乙基秋兰姆。

用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶及胶乳的超促进剂。也可用作硫化剂，其有效硫含量为 11%；也可用作氯丁胶的改性剂；对 G 型氯丁胶是迟延剂；对 W 型氯丁胶是促进剂。本品在胶料中易分散，不污染，不变色，通常用于制造电缆、医疗用品、胶布、胶鞋、内胎、彩色制品等。作主促进剂使用时，需配用氧化锌活化，但一氧化铅则有抑制作用。作助促进剂使用时，对噻唑、醛胺和胍类促进剂均有活化作用。作促进剂使用时，最宜硫化温度为 120～145℃；作硫化剂使用时，最宜硫化温度为 140～160℃。作主促进剂时用量为 0.5～2.0 质量份；作助促进剂时，用量为 0.05～0.5 质量份；作硫化剂时，用量为 3.0～5.0 质量份。

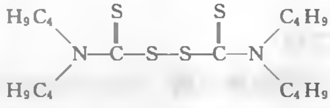
安全事项： 本品有毒性，使用时避免和皮肤及眼睛接触。其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.3.2.5 促进剂 TBTD

商品名称： 促进剂 TBTD

化学名称： 二硫化四丁基秋兰姆 [又名双(二丁基硫代氨基甲酰)二硫化物][tetrabutyl thiuram disulfide，bis(dibutylthilcarbomy)disulfide]

分子结构：



物化性质： 暗褐色油状液体，冬季为固体。相对密度 1.05～1.1，凝固点不低于 20℃。溶于多数有机溶剂，不溶于水。

制造方法： 二丁胺在水中与二硫化碳和碳酸钠于低于－10～15℃下生成二丁

基二硫代氨基甲酸钠，后者用氧化剂铁氰化钾在低于 0℃下氧化而成二硫化四丁基秋兰姆。

用途用法：用作天然橡胶与合成橡胶的超促进剂，也可用作硫化剂，有效硫含量为 7.5%。与 NA-22 促进剂并用对 W 型氯丁橡胶有迟延硫化的作用，与二戊基二硫代氨基甲酸铅并用可用于 EPDM。在天然橡胶或合成橡胶胶料中作促进剂时，用量为 0.2～1.0 质量份；作硫化剂时，用量为 2.0～6.0 质量份。本品在胶料中不喷霜，不污染，可用于制造内胎、胶鞋、胶布、工业制品等。

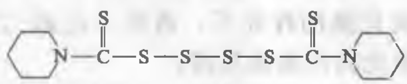
安全事项：使用时避免与皮肤及眼部接触。

1.3.2.6 促进剂 TRA

商品名称：促进剂 TRA，又名促进剂 DPTT

化学名称：四硫化双五亚甲基秋兰姆（dipentamethylene thiuram tetrasulfide）

分子结构：



CAS 登录号：[120-54-7]

物化性质：白色或灰黄色粉末。相对密度 1.41～1.50，熔点不低于 110℃。溶于二硫化碳、氯仿、四氯化碳，不溶于水。无味，无毒。贮存稳定。

制造方法：六氢吡啶、碳酸钠与二硫化碳反应制得五亚甲基二硫代氨基甲酸钠，后者用一氯化硫处理即得四硫化双五亚甲基秋兰姆。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的硫化促进剂，加热能释放出游离硫，也可用作硫化剂，其有效硫含量为 25%。作硫化剂时，在操作温度下比较安全，硫化胶的耐热、耐老化性能优良。本品在氯磺化聚乙烯橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶中可作为主促进剂，与噻唑并用特别适用于丁腈橡胶，其硫化胶的耐压缩变形和耐热性能均佳，用于制造胶乳海绵时宜与促进剂 MZ 并用。在天然橡胶和合成橡胶中作硫化剂时，用量为 1.0～3.0 质量份；作噻唑类的助促进剂时，用量为 0.1～1.0 质量份。在丁基橡胶中作硫化剂时，用量为 2.0～5.0 质量份；作主促进剂时，用量为 0.5～2.0 质量份；作噻唑类的助促进剂时，用量为 0.5～1.0 质量份。

本品易分散于干胶和水中。不污染，一般用于制造电缆、耐热橡胶制品等。

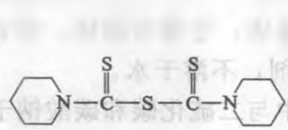
安全事项：使用时避免与皮肤、眼部接触。

1.3.2.7 促进剂 PMTM

商品名称：促进剂 PMTM

化学名称：一硫化双五亚甲基秋兰姆（dipentamethylene thiuram monosulfide）

分子结构：



物化性质：本品为黄色结晶粉末。熔点≥110℃。相对密度 1.38。有特殊气味，溶于乙醇、丙酮、苯，不溶于汽油和水。贮存稳定。

制造方法：本品的合成分为三步：①六氢吡啶与二硫化碳、氢氧化铵反应生成 2,5-亚甲基二硫代氨基甲酸铵；②用硫酸、亚硝酸钠氧化使其生成二硫化物；③用氰化钾脱二硫化物的硫。

用途用法：用作天然橡胶与一般合成橡胶的后效性超促进剂。在氯丁橡胶中操作很安全。本品易分散，不污染，可用于制造橡胶海绵及食品工业用橡胶制品。使用本品需用氧化锌活化。除单用外，还可作噻唑类的助促进剂。一般用量为 0.3 质量份，配用硫黄 2.5 质量份。在要求老化性能好的胶料中，本品用量为 2.5 质量份，硫黄为 0.5 质量份。

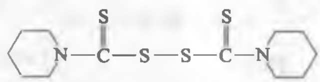
安全事项：本品稍有特殊气味。使用时避免与皮肤及眼部接触。

1.3.2.8　二硫化双五亚甲基秋兰姆

商品名称：促进剂 PTD

化学名称：二硫化双五亚甲基秋兰姆（dipentamethylene thiuram disulfide）

分子结构：



物化性质：乳白色粉末。熔点≥110℃。相对密度 1.39。溶于乙醇、苯、丙酮，不溶于水和汽油。贮存稳定。

制造方法：先由六氢吡啶、二硫化碳、氢氧化铵生成 2,5-亚甲基硫代氨基甲酸铵。后者再用硫酸、亚硝酸氧化，便可生成二硫化双五亚甲基秋兰姆。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的促进剂。也可作为硫化剂，其有效硫含量为 10%。本品在橡胶中易分散，不污染，能用于与食物接触的制品。使用本品需加氧化锌活化。可单用，也可作噻唑的助促进剂。作硫化剂时，用量为 3.0～4.0 质量份；作促进剂时，用量为 0.2～1.5 质量份。

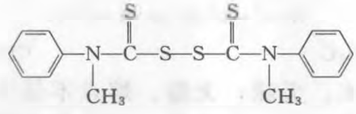
安全事项：避免与皮肤、眼部接触。

1.3.2.9　促进剂 J-75

商品名称：硫化促进剂 J-75

化学名称：二硫化二甲基二苯基秋兰姆（dimethyldiphenyl thiuram disulfide）

分子结构：



CAS 登录号：[53880-86-7]

物化性质：本品为白色晶状粉末。熔点≥175℃，相对密度 1.33。能溶于苯、三氯甲烷，不易溶于丙酮、乙醇、四氯化碳、乙酸乙酯，不溶于汽油和水。

本品无味、不吸湿，贮存稳定。

制造方法： 先由苯甲胺与二硫化碳和氢氧化钠反应制得甲基苯基二硫代氨基甲酸钠。后者再与一氧化氮反应即得二硫化二甲基二苯基秋兰姆。

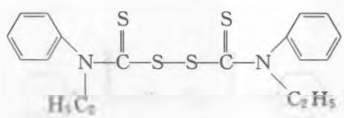
用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的促进剂，也可作硫化剂，需用氧化锌活化，最好配用硬脂酸。硫化温度为 125～135℃时，硫化比较平坦。碱性物质对本品有很强的活化作用。在低硫或无硫配合时，制品耐老化性能优良。用作超促进剂的助促进剂时，能增加胶料操作的安全性。本品作硫化剂时用量为 3.0～4.0 质量份；作促进剂时，用量为 0.2～1.5 质量份。本品硫化临界温度较高，有后效性，易分散，不变色，制品无臭，无味，主要用于制造浅色及彩色制品、快速硫化模型制品、浸渍制品和防水雨布等。

安全事项： 避免与皮肤、眼部接触。

1.3.2.10 二硫化二乙基二苯基秋兰姆

化学名称： 二硫化二乙基二苯基秋兰姆（diethyldipheuy thiuram disulfide）

分子结构：



物化性质： 白色粉末。熔点 174℃。相对密度 1.33。溶于苯、氯、三氯甲烷，有限溶于乙醇，不溶于水。微毒。

制造方法： 由乙基苯胺与二硫化碳在碱性介质中缩合，然后在酸性介质中用亚硝酸钠氧化苯基乙基二硫代氨基甲酸钠而制得。

用途用法： 用作天然橡胶和二烯烃类合成橡胶的快速硫化促进剂，适宜在丁腈橡胶中使用，可单用，也可与次磺酰胺类促进剂并用，一般用量为 0.1～4.0 质量份。本品有后效性，焦烧时间较长，硫化的制品有良好的热老化稳定性，基本不喷霜，可用于与食物接触的制品。

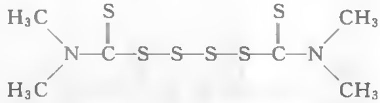
安全事项： 避免与皮肤、眼部接触。

1.3.2.11 四硫代四甲基秋兰姆

商品名称： 促进剂 TMTT

化学名称： 四硫代四甲基秋兰姆（tetramethyl thiuram tetrasulfide）

分子结构：



物化性质： 灰黄色粉末。无味，无毒。熔点不低于 90℃。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶、胶乳的快速硫化促进剂，也可作为硫化剂。因加热分解产生较多的游离硫，特别适用于无硫硫化制品，一般用量为 0.6～2.0 质量份。

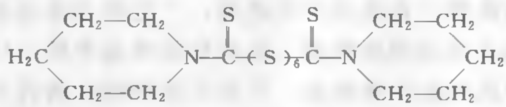
安全事项： 避免与皮肤、眼部接触。

1.3.2.12　六硫化双五亚甲基秋兰姆

商品名称： 促进剂 DPTT

化学名称： 六硫化双五亚甲基秋兰姆（dipentamethylene thiuram hexasulfide）

分子结构：



CAS 登录号： [971-15-3]

物化性质： 淡黄色粉末。相对密度 1.50。熔点不低于 115℃。溶于氯仿、苯和丙酮，微溶于汽油和四氯化碳，不溶于水和稀碱。

用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶的促进剂，也可作硫化剂，其有效硫含量为 32.5%～35%。其硫化胶老化性能好。在天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶中可代替硫黄，也可以作助促进剂。

安全事项： 使用时避免与皮肤、眼部接触。

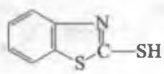
1.3.3　噻唑类促进剂及其应用

1.3.3.1　促进剂 M

商品名称： 促进剂 M

化学名称： 2-巯基苯并噻唑（2-mercapto benzothiazole；2-bezothiazolethiol）

分子结构：



CAS 登录号： [149-30-4]

物化性质： 淡黄色单斜针状或片状结晶，相对密度 1.42，熔点 180.2～181.7℃。遇明火能燃烧，闪点 515～520℃。易溶于乙酸乙酯、丙酮，溶于二氯甲烷、乙醚、氯仿、乙醇等有机溶剂以及碱和碱性碳酸盐溶液中，微溶于苯，不溶于水和汽油。呈粉尘状时，爆炸下限为 $21g/m^3$。每千克体重家鼠的致死量为 500mg，还未发现工业上因使用该产品而致病的报道。粒状或粉状产品的贮存稳定性在两年以上。

制造方法： 有高压法和常压法两种。

(1) 高压法　将苯胺及溶有硫的二硫化碳投入 200℃左右的反应釜内，然后在 8.0MPa 及 250～260℃下保持 2.5h，得到含 2-硫醇基苯并噻唑及少量树脂的生成物，再将生成物用浓度为 1.05～1.06g/cm³（7～8°Bé）的氢氧化钠溶解制成促进剂 M 的钠盐，然后用 10°Bé 的硫酸酸化（30～32℃，pH 值为 9）、过滤、用 1.07g/cm³（10°Bé）的硫酸中和（38～40℃）、水洗、干燥、粉碎、筛选、包装即得成品活性剂 M。

(2) 常压法 用硫黄、硫化钠在 80～90℃下制成多硫化钠，然后将多硫化钠、邻硝基氯苯、二硫化碳在 110～130℃、0.341MPa 的条件下缩合成 M 的钠盐。钠盐经用质量分数为 25% ～ 30%的硫酸一次酸化（pH 值为 2～3）、水洗（80℃）、氢氧化钠碱洗（pH 值为 11.5～12）、过滤，再用硫酸进行二次酸化（60～65℃，pH 值为 4～5）、干燥、粉碎即得成品。

用途用法： 用作橡胶工业通用型促进剂，广泛用于各类橡胶。对天然橡胶和硫黄硫化合成橡胶具有快速硫化作用。其硫化临界温度低（125℃），混炼时，胶料含有补强型碱性炉黑时会出现焦烧，可加入防焦剂改善其安全性。在氯丁橡胶和无硫硫化体系中可作为硫化迟延剂和抗焦烧剂。与秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐并用可作丁基橡胶促进剂。与三碱式顺丁烯二酸铅并用可用于浅色耐水氯磺化聚乙烯胶料。本品可以氢氧化钠溶液形式在胶乳中应用。还可作为化学塑解剂用于生胶塑炼。本品需用氧化锌和硬脂酸活化，秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂以及一氧化铅、氧化镁、碳酸镁等都能增加其活性。本品在胶料中易分散，不污染，但有苦味，不适宜用于与食物接触的制品，主要用于轮胎、内胎、胶带、胶鞋和工业制品。

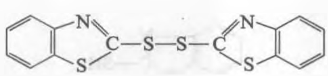
安全事项： 本品遇明火会燃烧，研磨时带电，在粉尘状态下有爆炸危险。使用时避免与皮肤、眼部接触。

1.3.3.2 促进剂 DM

商品名称： 促进剂 DM

化学名称： 二硫化二苯并噻唑（dibenzothiazyl disulfide）

分子结构：



CAS 登录号： [120-78-5]

物化性质： 由苯中重结晶的产品为浅黄色针状晶体，相对密度（d_4^{20}）150，熔点 180℃（也有文献记载为 186℃）。室温下微溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、乙醇、乙醚等，不溶于水、乙酸乙酯、汽油及碱。毒性很小，不需要特别保护。粒状或粉末状产品的贮存稳定期在两年以上。

制造方法： M 加碱生成 M 钠盐，M 钠盐在有氯气情况下通空气于 60℃左右氧化而制得 DM。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶、再生胶的通用型促进剂。它的硫化临界温度较高（130℃），温度在 140℃以上活性增加，有显著的后效性，操作安全。在 G 型氯丁橡胶中可作迟延剂、增塑剂；在 W 型氯丁橡胶中可作硫化改性剂。用于胶乳时，硫化速率较慢，但能减少含促进剂 ZE 胶乳胶料早期硫化的倾向。本品需配用氧化锌和硬脂酸，一氧化铅活化作用比氧化锌强，但操作安全性下降。单用时硫化速率较慢，常与秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂并用以提高其活性。碱性物质也能使其活化。本品在胶料中易分散，不污染，

但有苦味，不宜用于与食物接触的制品，主要用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、胶布和一般工业制品，也用于白色和浅色制品。

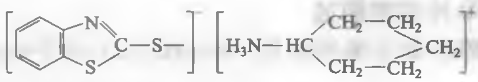
安全事项： 本品遇明火可燃烧，研磨时会带电，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。使用时避免与皮肤、眼部接触。

1.3.3.3　促进剂 MH

商品名称： 促进剂 MH

化学名称： 2-巯基苯并噻唑环己铵盐（cyclohexylamine salt of 2-mercaptobenzothiazole）

分子结构：



物化性质： 黄白色粉末，味苦。熔点不低于 153℃。溶于水，有吸湿性。贮存稳定。

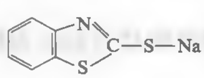
用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶、胶乳的超促进剂，其硫化速率与秋兰姆相近，胶料易焦烧。使用本品需配用氧化锌和硬脂酸作活化剂，可单用，也可作 DM 的助促进剂。用于胶乳低温硫化时必须与促进剂 ZDC 或 BZ 并用。使用本品硫化的制品，其拉伸应力和定伸应力均高。本品对胶乳也有超促进剂效果。本品不污染，但味苦，不宜用于与食物接触的制品，主要用于制造胶鞋、胶布、胶浆、胶乳制品等。

安全事项： 本品有吸湿性，贮存时注意防潮。

1.3.3.4　2-巯基苯并噻唑钠盐

化学名称： 2-硫醇基苯并噻唑钠盐（sodium salt of 2-mercaptobenzothiazole）

分子结构：



CAS 登录号： [2492-26-4]

物化性质： 淡黄色结晶粉末，味苦。有吸湿性。熔点不低于 280℃。溶于乙醇和水，微溶于甲苯和苯，不溶于三氯乙烷、粗汽油、庚烷、二甲苯和二硫化碳。

制造方法： 促进剂 M 与氢氧化钠反应合成本品。

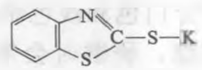
用途用法： 用作胶乳的助促进剂，易分散，适用于自然硫化胶浆和热水硫化制品，在天然和丁苯胶乳中作二硫代氨基甲酸盐的助促进剂。本品不污染，但味苦，不宜用于与食物接触的制品。

安全事项： 有吸湿性，贮存应防潮，使用时避免与皮肤和眼部接触。

1.3.3.5　2-硫醇基苯并噻唑钾盐

化学名称： 2-硫醇基苯并噻唑钾盐（potassium salt of 2-mercaptobenzothiazole）

分子结构：



物化性质： 常制成 50%水溶液使用，该溶液为琥珀色液体，无味，无毒。相对密度 1.28。

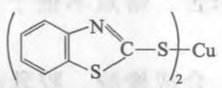
制造方法： 促进剂化后与氢氧化钾反应合成本品。

用途用法： 用作胶乳硫化的强促进剂，与五亚甲基二硫代氨基甲酸钾并用可作为胶乳的通用型超速促进剂。一般用量为 0.5～2.0 质量份。常制成 50%水溶液使用。

1.3.3.6 2-硫醇基苯并噻唑铜盐

化学名称： 2-硫醇基苯并噻唑铜盐（cupric salt of 2-mercaptobenzothiazole）

分子结构：



物化性质： 赤黄色粉末，无毒。相对密度约 1.60。熔点 300℃，超过 300℃即分解。

制造方法： 先由促进剂 M 与氢氧化钠反应制成促进剂 M 的钠盐，后者再与硫酸铜置换即得促进剂 2-硫醇基苯并噻唑铜盐。

用途用法： 天然橡胶、合成橡胶用强促进剂，特别适用于丁苯橡胶。还可以作为橡胶与铜合金的黏合增进剂。可单用，也可与二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用，并用后硫化速率很快，硫黄用量可减到 1.0 质量份。

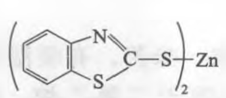
安全事项： 本品有污染性。

1.3.3.7 促进剂 MZ

商品名称： 促进剂 MZ

化学名称： 2-硫醇基苯并噻唑锌盐（zinc salt of 2-mercaptobenzothiazole）

分子结构：



物化性质： 黄色粉末，相对密度 1.70（25℃），熔点 300℃（分解）。微溶于丙酮、苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙醇，不溶于水和汽油。贮存稳定期超过两年。

制造方法： 先将促进剂 M 与氢氧化钠制成促进剂 M 的钠盐，后者再与硫酸锌置换即得促进剂 MZ。

用途用法： 用作天然橡胶、通用合成橡胶、胶乳的促进剂。其硫化临界温度高（138℃），不易产生早期硫化。秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、胍类及碱性物质对本品有活化作用。在氯丁橡胶中有迟延硫化的作用。使用本品需配用氧化锌和硬脂酸，一氧化铅的活化作用比氧化锌强，但安全性稍差，一般用量为 0.5～

1.5 质量份，硫黄 2.0～3.0 质量份。本品还能提高橡胶和金属的黏合强度，是胶乳的一种重要热敏剂。本品在胶料中不污染，不变色，适用于制造胶乳制品、海绵制品、电缆、胶鞋、医疗卫生用品和与食物接触的制品等。

安全事项：本品遇强酸强碱即分解，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

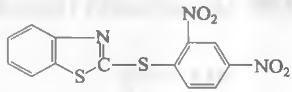
1.3.3.8　促进剂 DBM

商品名称：促进剂 DBM

化学名称：2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑 [2-(2,4-dimitrophnylthio) benzothiazole]

分子式：$C_{13}H_7N_3O_4S_2$

分子结构：



CAS 登录号：[4230-91-5]

物化性质：黄色粉末，味苦。相对密度 1.61。熔点不低于 155℃。溶于苯、氯仿，微溶于水，不溶于稀酸。贮存稳定。

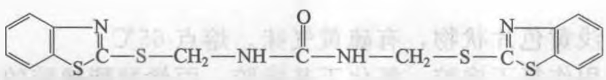
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的促进剂，单独使用操作安全，但硫化速率慢，加入碱性物质活化，可加快硫化速率。一般用量为 0.8～1.2 质量份，配用硫黄 2.0～3.0 质量份。本品有污染性，适用于制造胶鞋、胶板、胶辊、工业制品等。

安全事项：味苦，不宜用于与食物接触的制品。

1.3.3.9　1,3-双(2-苯并噻唑基硫醇甲基)脲

化学名称：1,3-双(2-苯并噻唑基硫醇甲基)脲 [1,3-bis(2-benzothiazolylmecaptomethy)urea]

分子结构：



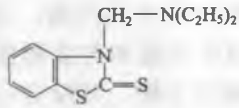
物化性质：米黄色粉末。相对密度 1.35～1.41。熔点 220℃。在大多数溶剂中有不同的溶解度。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶、胶乳的促进剂。在大多数胶料中，操作性能和硫化胶性能优良，对于迟延性配合剂（如陶土）含量高的胶料促进效能较高。在三元乙丙橡胶中有超促进剂的效能。使用本品需配用氧化锌和硬脂酸。可单用，但与活性剂一起配用为宜。也可用作噻唑类促进剂的有效活性剂。

1.3.3.10　1-(N,N-二乙基氨甲基)-2-苯并噻唑基硫酮

化学名称：1-(*N*,*N*-二乙基氨甲基)-2-苯并噻唑基硫酮 [1-(*N*,*N*-diethylaminomethyl)benzothiazolythione-2]

分子结构：



物化性质：黄色结晶粉末，气味与促进剂 M 相似。熔点 86～87℃，工业品为 79～81℃。溶于苯、四氯化碳、二氯乙烷、醇，难溶于水。

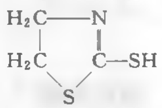
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的促进剂，其特点是硫化初期硫化速率较快，特别适用于电缆的连续硫化，可直接加入胶料中。

安全事项：本品遇水即分解，故应贮存在低温干燥的地方。

1.3.3.11 2-硫醇基噻唑啉

化学名称：2-硫醇基噻唑啉（2-mercapto thiazoline）

分子结构：



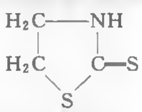
物化性质：白色粉末，无味，无毒。相对密度 1.50。熔点 104～105℃。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶、胶乳的促进剂，需配用 3.0～5.0 质量份氧化锌和 1.0～4.0 质量份硬脂酸作活化剂。本品一般用量 0.5～2.0 质量份，强度中等，硫化平坦性宽。不污染，不变色，主要用于制造轮胎、传动带、工业制品等。

1.3.3.12 四氢噻唑-2-硫酮

化学名称：四氢噻唑-2-硫酮（tetrahydro thiazole-2-thione）

分子结构：



物化性质：浅黄色片状物，有硫黄气味。熔点 65℃。

用途用法：用作氯丁橡胶、氯化丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶的促进剂，有后效性。可直接加入胶料中，在胶料中易分散。

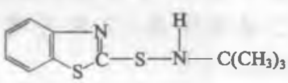
1.3.4 次磺酰胺类促进剂及其应用

1.3.4.1 促进剂 NS

商品名称：促进剂 NS

化学名称：N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（N-*tert*-butyl-benzothiazole-2-sulfenamide）

分子结构：



物化性质：工业品为淡黄棕色粉末，相对密度 1.26～1.32，熔点 104℃以上。易溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮、乙醇，溶于汽油，不溶于水。贮存稳定期为一年。

制造方法：往 0.5mol 的 13%的促进剂 M 的钠盐溶液中慢慢加 0.75mol 叔丁胺，0.5h 后加入 0.36mol 的 25%硫酸溶液，在 45～50℃下反应 0.5h，然后在 2h 内加入 0.6mol 的 15%次氯酸钠。反应一定时间后，将混合物冷却、离心分离、洗涤，并在 50℃以下干燥得产品。

用途用法：用作天然橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶和天然橡胶再生胶的迟延性促进剂，本品需配用氧化锌和硬脂酸，也可被秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、醛胺、胍类促进剂和酸性物质活化。本品在操作温度下非常安全，尤其适用于含碱性比较高的油炉法炭黑胶料，它能使胶料变色，有轻微污染，主要用于制造轮胎、内胎、胶管、胶带、胶鞋、电缆、翻胎，也可用于挤出制品。

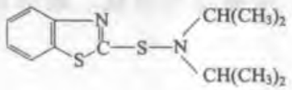
安全事项：应避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.2　促进剂 DIBS

商品名称：促进剂 DIBS

化学名称：*N*,*N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N*,*N*-diisopropyl-2-benzothiazole sulphenamide）

分子结构：



CAS 登录号：[95-29-4]

物化性质：工业品为浅黄色粉末，相对密度 1.21～1.23，溶于苯、丙酮、乙醚和甲醇，不溶于水。在室温下贮存稳定。

制造方法：二异丙胺与次氯酸钠在低于 25℃的条件下反应生成氯代二异丙胺，后者再与二异丙胺、促进剂 DM 在甲醇溶液中于 65℃下合成得到促进剂 DIBS。

用途用法：用作天然橡胶和合成橡胶的迟延性促进剂，其迟延作用比 NOBS 大，本品需配用氧化锌和硬脂酸，也可用促进剂 D、DOTG 和 TMTM 活化，一般用量为 0.4～1.5 质量份，并配以 2.5～0.5 质量份硫黄。在硫化温度下硫化速率也很快，硫化平坦性很宽，可采用较高的硫化温度（130～160℃）。本品不污染，在含有碱性炉黑的胶料中，后效性特别显著，操作十分安全，通常用于制造轮胎、胶管、胶带、橡胶工业制品等。

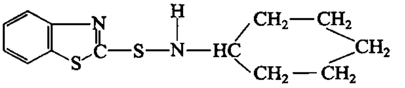
安全事项：本品有特殊气味，使用时应避免接触皮肤及眼部。

1.3.4.3　促进剂 CZ

商品名称：促进剂 CZ

化学名称：*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N*-cyclohexyl-2-benzothiazole）

分子结构：



CAS 登录号：［95-33-0］

物化性质：工业品较纯的为白色或浅灰色粉末，相对密度 1.27～1.30，熔点 90～108℃。溶于苯、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮，微溶于乙醇和汽油，不溶于水。贮存稳定期半年，易结团，但一般不影响使用。长时间受热能逐渐分解。

制造方法：促进剂 M 与环己胺水溶液混合后，在搅拌下滴加次氯酸钠氧化而得促进剂 CZ。

用途用法：天然橡胶与合成橡胶常用迟延性促进剂之一。它兼有抗焦烧性能优良和硫化速率快两大优点，即在操作时很安全，而在硫化温度下（138℃以上）促进作用很强。使用本品需配用氧化锌与硬脂酸，常用促进剂 TMTD、TMTM、PZ、D 或其他碱性促进剂作助促进剂，也能被促进剂 M 和 DM 活化，这种并用体系特别适用于合成橡胶，能有效提高硫化胶的定伸应力和拉伸强度。

本品对含碱性较高的油炉法炭黑胶料尤为适宜。它变色轻微，不喷霜，硫化胶力学性能和耐老化性能均好，主要用于制造轮胎、胶鞋、胶管、胶带、电缆、翻胎、工业制品等，也可用于与食物接触的制品。

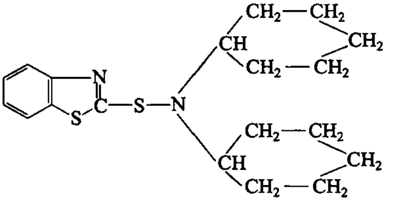
安全事项：遇明火可燃，应避免与皮肤、眼部接触。其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.3.4.4 促进剂 DZ

商品名称：促进剂 DZ

化学名称：*N*，*N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N*，*N*-dicydohexyl-2-benzothiazole suphenamide）

分子结构：



物化性质：黄棕色粉末，无臭。相对密度 1.2。熔点不低于 90℃。易溶于苯、四氯化碳、二 氯甲烷，溶于汽油、乙酸乙酯、乙醇，不溶于水。贮存稳定期为一年。

制造方法：将氯气通入 30％的烧碱溶液中，温度维持在 20℃以下，激烈搅拌，反应至游离氢氧化钠≤2％、有效氯≥25％时为止，得次氯酸钠。然后将次氯酸钠在 90～120min 内连续滴加到装有二环已胺的反应釜内，激烈搅拌，反应

温度控制在 35～38℃，滴完料后继续搅拌至氯化铵含量≥90%为止，得氯代二环己胺。再将生成的氯代二环己胺放入缩合釜中，在激烈搅拌下，在 60～80min 内均匀滴加促进剂 M 钠盐，滴加时温度为 30～35℃，滴完后升温至 40～50℃，继续搅拌 30min，冷却至 10℃后排料，洗涤、干燥即得成品促进剂 DZ。

用途用法：用作天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶的迟延性促进剂。在次磺酰胺类促进剂中，它的焦烧时间最长，故操作安全性更高。适用于油炉法炭黑高填充量胶料及丁二烯橡胶或再生胶为主的胶料。在天然橡胶中一般用量为 0.5～1.0 质量份，配以硫黄 2.0～2.5 质量份，丁苯橡胶中一般用量为 1.0～1.5 质量份。本品硫化胶的力学性能和动态性能好，弹性和定伸应力高，有利于改善橡胶与镀黄铜钢丝帘线的黏合，但由于硫化胶有苦味，不宜用于与食物接触的制品，主要用于轮胎、翻胎、胶带和减震制品。

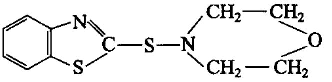
安全事项：在环境温度下能长期贮存，避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.5 促进剂 NOBS

商品名称：促进剂 NOBS

化学名称：N-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（N-oxydiethlene-2-benzothiazole sulphenamide）

分子结构：



物化性质：较纯的工业品为淡黄色粉末，相对密度 1.34～1.40，熔点 80～90℃。易溶于二氯甲烷和丙酮，溶于苯、四氯化碳、乙酸乙酯、乙醇，微溶于汽油，不溶于水。贮存稳定期为半年，若贮存超过半年，则使胶料焦烧倾向增加。遇热逐渐分解，因此应在低温下保存。

制造方法：将促进剂 M 加入吗啡啉水溶液中，在 23～56℃下分次滴入次氯酸钠进行氧化，即得促进剂 NOBS 半成品，后经过滤、水洗、干燥即得成品。

用途用法：天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶迟延性促进剂，也可用作主促进剂和改善焦烧的助促进剂。本品焦烧时间较长，操作安全性好，硫化平坦性好，特别适用于含细粒子碱性炉法炭黑的胶料，硫化胶的力学性能和老化性能优良，而且易分散，不喷霜，变色轻微，主要用于制造轮胎、内胎、胶鞋、胶带、翻胎、电缆等。

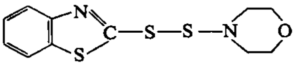
安全事项：本品可燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险，有一定毒性，应避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.6 促进剂 DS

商品名称：促进剂 DS，又名促进剂 MDB

化学名称：2-(4-吗啡啉基二硫代)苯并噻唑［2-(4-morpholinyl dithio) benzothiazole］

分子结构：



CAS 登录号：［95-32-9］

物化性质：工业品为淡黄色粉末。溶于氯仿，微溶于二硫化碳、丙酮，不溶于苯、石油醚、乙醇和水。贮存稳定。

制造的步骤为：①促进剂 M 与吗啉、一氯化硫反应制得促进剂 MDB；②将含有 20.56g 一硫化二吗啡啉的 100mL 乙醇溶液和含有 17g 促进剂 M 的 100mL 乙醇混合，反应 5h 后将混合物冷却过滤得到促进剂 MDB；③将 26g 促进剂 NOBS、3.2g 硫黄、150mL 乙醇和 8.5g 吗啡啉（催化剂）在一起回流 2h，混合物冷却过滤得到促进剂 MDB；④将 2.27g 一硫化二吗啡啉、3.65g 促进剂 DM、1g 吗啡啉和 10mL 甲醇一起回流 1h 后，冷却过滤即得促进剂 MDB；⑤将 36g 促进剂 M、36g 吗啡啉、7g 硫黄和 100mL 异丙醇加热至 65～70℃，然后将混合物慢慢用 120mL 1.5mol/L 的次氯酸钠处理，混合物在 55～65℃下搅拌 0.5h，经过滤洗涤后即得到促进剂 MDB。

用途用法：用作天然橡胶及合成橡胶的迟延性促进剂。由于它硫化时能释放出活性游离硫，也可用作硫化剂，其有效硫含量为 11.25%。作促进剂时，在天然橡胶中性能与促进剂 CZ 相似，但迟延性稍大。在丁苯橡胶中抗焦烧性能比促进剂 CZ 差，但硫化速率快。硬脂酸能提高定伸应力，但会促进焦烧。并用秋兰姆有迟延硫化的效应，所以可用作秋兰姆的防焦剂。在 W 型氯丁橡胶中不宜单独使用，配以促进剂 PZ 能加快硫化速率，抗焦烧性能也好，且硫化胶的力学性能优良。本品与促进剂 NA-22 并用时有延迟硫化的作用。在丁基橡胶中对醌类硫化剂也有延迟作用。作硫化剂时，单用硫化速率慢，宜加入少量秋兰姆或二硫代氯基甲酸盐类促进剂，制品耐老化性能优良。作促进剂时，一般用量为 0.4～1.5 质量份，作硫化剂时用量为 2.5～5.0 质量份，并配以 1.0 质量份左右的促进剂 PZ。本品在胶料中易分散，几乎没有污染性，主要用于制造轮胎、内胎、胶鞋、海绵和工业制品等。

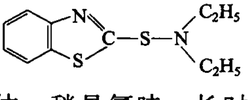
安全事项：避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.7 促进剂 AZ

商品名称：促进剂 AZ

化学名称：N,N'-二乙基-2-苯并噻唑基次磺酰胺（N,N'-diethyl-2-benzothiazole sulphenamide）

分子结构：



物化性质：深褐色油状液体，稍具氨味，长时间与皮肤接触有刺激性。相对密度 1.17～1.18。易溶于汽油、苯、四氯化碳、氯乙烷、乙醇、乙酸乙酯、丙

酮，不溶于水。贮存稳定性差，应防潮。本品长期露置空气中，会缓缓放出二乙胺而生成促进剂 PM 沉淀，因此操作安全性会降低，所以应密封存放。易燃，自燃温度 230℃。相对无毒。

制造方法： 2-硫醇基苯并噻唑的二乙基胺盐用次氯酸钠氧化便可制得本品。

用途用法： 用作天然橡胶和合成橡胶的通用型迟延性促进剂。抗焦烧性能优于促进剂 CZ，混炼十分安全，但硫化平坦性稍逊于 CZ。本品可单用，也可与其他促进剂并用。噻唑类促进剂、氧化镁、碳酸镁等物质能增加其活性，并能降低硫黄用量。本品用量较大时，可用于连续硫化。在秋兰姆无硫硫化胶料中有迟延硫化作用。一般用量为 0.5～2.0 质量份，特别适合于炭黑含量高的胶料和再生胶胶料。用本品制造的硫化胶定伸应力高，耐热性能好。在胶料中易分散，其硫化胶在光照下会变黄并有苦味，不宜用于制造与食物接触的制品。

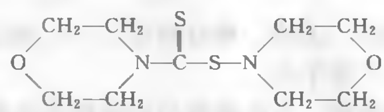
安全事项： 无特殊要求，应避免与皮肤、眼部接触。本品在空气中会缓慢分解，所以应密封贮存。

1.3.4.8 促进剂 OTOS

商品名称： 促进剂 OTOS

化学名称： 吗啉-4-二硫代甲酸-4-吗啉酯 {4-[(4-Morpholinylthio)thioxomethyl]-morpholine}

分子结构：



CAS 登录号： [13752-51-7]

物化性质： 白色粉末。相对密度 1.40。熔点 133℃以上。溶于苯、氯仿、醚、醇和四氢呋喃，不溶于水。

制造方法： ①吗啉与次氯酸钠反应生成氯代吗啉，然后在氢氧化钠存在下再与吗啉、二硫化碳反应；②在碘化钾溶液或次氯酸钠存在下，由二硫代氨基甲酸盐与吗啉反应制得，也可由氯代吗啉与三硫代碳酸盐或四硫代碳酸盐在水-氯仿溶液中反应制得。

用途用法： 用作顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶等通用橡胶的迟延性促进剂，有很好的加工安全性，适用于高温硫化，当硫化温度高于 149℃后，活性很大。用于天然橡胶高温硫化时，有很好的抗返原性能。可单独用于高温硫化，如硫化温度低于 149℃时，应与噻唑类或其他次磺酰胺并用活化。

安全事项： 无特殊要求，避免与皮肤、眼部接触。

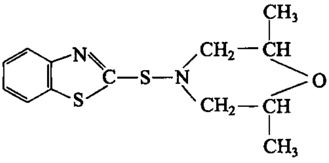
1.3.4.9 促进剂 26

商品名称： 促进剂 26

化学名称： 2-(2,6-二甲基-4-吗啉基硫代)苯并噻唑 [2-(2,6-dimethyl-4-mor-

pholinothio) benzothiazole]

分子结构：



物化性质：乳白色至淡黄色粉末。相对密度 1.23～1.29。熔点 88℃。

制造方法：通过促进剂 M 与 2,6-二甲基-4-吗啡啉反应可合成本品。

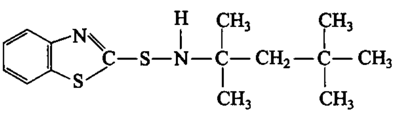
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的迟延性促进剂，操作安全性高，与一般次磺酰胺类促进剂作用相同。

安全事项：无特殊要求，避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.10 N-叔辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺

化学名称：*N*-叔辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N-tert*-octy-2-benzothiazole sulphenamide）

分子结构：



物化性质：乳白色颗粒，无味。相对密度 1.14。熔点约 100℃。溶于苯和氯仿，难溶于乙醇和汽油，不溶于水。

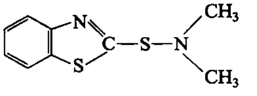
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的迟延性促进剂，抗焦烧性能优良，硫化速率快，硫化平坦性好。用于含碱性炉法炭黑及二氧化硅的胶料操作安全。硫化胶力学性能和耐老化性能均好，在一般炭黑胶料中用量为 0.5～1.0 质量份，在含二氧化硅的胶料中用量为 3.0 质量份左右，主要用于制造轮胎、输送带和胶鞋等。

安全事项：避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.11 N,N-二甲基-4-苯并噻唑次磺酰胺

化学名称：*N*,*N*-二甲基-4-苯并噻唑次磺酰胺（*N*,*N*-dimethyl-2-benzothiazole sulphenamide）

分子结构：



物化性质：白色粉末。相对密度 1.43～1.54。熔点 121～122℃。溶于苯、甲苯、丙酮、甲醇、四氯化碳和二硫化碳。稍有气味。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶的迟延性促进剂，在天然胶中用量为 0.8～1.5 质量份，配用硫黄 2.5～1.5 质量份；在丁苯橡胶中用量为 1.0～2.0

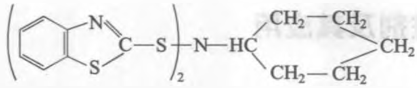
质量份，配用硫黄 2.0～1.5 质量份。适用于轮胎、输送带等橡胶制品。

安全事项： 本品稍有气味，应避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.12　N,N′-双(2-苯并噻唑硫代)环己胺

化学名称： *N*,*N*′-双(2-苯并噻唑硫代)环己胺［*N*,*N*′-*bis*(2-benzothia-zolethio)cyclohexylamine］

分子结构：



物化性质： 无色结晶固体。熔点 133～134℃。相对密度 1.135。溶于苯、四氯化碳、氯仿、乙醚、汽油、丙酮、环己烷和热乙醇，不溶于水。可燃，燃烧温度 190℃。

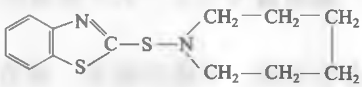
用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的高温硫化有效促进剂，与促进剂 CZ 相比，能提供更长的诱导期，抗焦烧性能更好。在硫化阶段有更高的硫化速率，硫化胶的定伸应力较高。一般用量为 0.75～1.0 质量份，硫化温度范围 133～173℃，可用于轮胎和其他橡胶制品。

安全事项： 本品在 40.5℃时能自燃，其粉尘/空气混合物有爆炸危险。

1.3.4.13　N-六亚甲基-2-苯并噻唑次磺酰胺

化学名称： *N*-六亚甲基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N*-hexamethylene-2-benzothiazole sulphenazmine）

分子结构：



物化性质： 黄色结晶粉末。熔点 921℃。

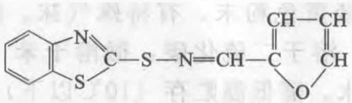
用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的迟延性促进剂，一般用量为 0.5～2.0 质量份，可用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电缆和一般橡胶制品。

安全事项： 无特殊要求。避免与皮肤、眼部接触。

1.3.4.14　N-亚糠基-2-苯并噻唑次磺酰胺

化学名称： *N*-亚糠基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N*-furfurydidenebenzothiazole sulphenamine）

分子结构：



物化性质： 棕黄色结晶粉末。熔点 114～115℃。溶于苯、乙醇、四氯化碳、乙醚、二氧杂环己烷。几乎不溶于水。可燃，燃烧温度 170℃。微毒。贮存稳定。

用途用法： 用作天然橡胶和二烯烃类合成橡胶用迟延性促进剂。在天然橡胶中，其迟延作用略逊于促进剂 CZ。在丁苯橡胶中，其迟延作用略好于促进剂 CZ。与其他次磺酰胺促进剂相比，增加用量不会降低其抗焦烧性能，故在多数情况下使用时无需加入防焦剂。一般用量为 0.4～2.0 质量份。本品能提高橡胶和骨架材料的黏合强度，所以适用于制造轮胎、橡胶制品。

安全事项： 避免与皮肤、眼部接触。

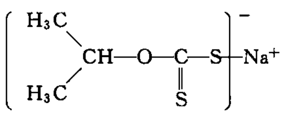
1.3.5 黄原酸盐促进剂及其应用

1.3.5.1 促进剂 SIP

商品名称： 促进剂 SIP

化学名称： 异丙基黄原酸钠 (sodium isopropyl xanthate)

分子结构：



物化性质： 白色或黄色结晶。相对密度 1.10～1.40，熔点 126℃，分解温度 150℃。溶于水和二硫化碳，微溶于乙醇和丙酮，难溶于汽油、四氯化碳、氯仿、苯、甲苯。

制造方法： 异丙醇、二硫化碳及氢氧化钠在低于 20℃的条件下反应后即得到异丙基黄原酸钠。

用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶及胶乳的常温硫化超促进剂，配用氧化锌，活性会进一步提高，一般用量为 0.5 ～2.0 质量份，主要用于制造薄壁浸渍制品、胶浆和腻子。

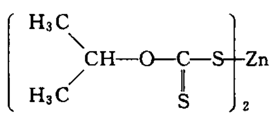
安全事项： 本品需贮存于低温、干燥阴暗处，稍有不愉快气味，对皮肤、眼睛、黏膜和呼吸道有刺激作用。

1.3.5.2 促进剂 ZIP

商品名称： 促进剂 ZIP

化学名称： 异丙基黄原酸锌 (zinc isopropyl xanthate)

分子结构：



物化性质： 乳白色或淡黄色粉末，有特殊气味。相对密度 1.53～1.55。熔点 145℃以上，并有分解。溶于二硫化碳，微溶于苯、甲苯、乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳，不溶于水。需低温贮存 (10℃以下)。

制造方法： 将异丙醇、二硫化碳及氢氧化钠在低于 20℃下反应得异丙基黄原酸钠，后者与可溶性锌盐置换后并经离心脱水、洗涤，在 55～60℃烘干、粉碎即得异丙基黄原酸锌。

用途用法： 本品是作用较强的超促进剂，硫化临界温度为 100℃，硫化温度不宜超过 110℃，主要用于室温硫化胶乳制品和胶浆，一般用量为 1.0～2.5 质量份，可用氧化锌活化，也可与噻唑、秋兰姆以及胺类促进剂并用。在自硫胶浆中宜与二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺并用。

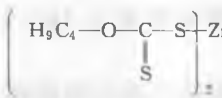
安全事项： 当温度高于 110℃时，本品有分解倾向。加入胶乳会降低胶乳的稳定性，所以使用时应加入稳定剂。

1.3.5.3　促进剂 ZBX

商品名称： 促进剂 ZBX

化学名称： 正丁基黄原酸锌（zinc n-butyl xanthate）

分子结构：



CAS 登录号：［150-88-9］

物化性质： 白色至浅黄色粉末。相对密度 1.24～1.56，熔点不低于 105℃。稍溶于苯、乙醇及二氯乙烷，微溶于丙酮，不溶于水和汽油。无毒，有特殊气味。

制造方法： 将正丁醇、二硫化碳及氢氧化钠在低于 20℃下反应得正丁基黄原酸钠，后者与可溶性锌盐置换后经离心脱水、洗涤、烘干、粉碎即得正丁基黄原酸锌。

用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶及胶乳的超促进剂。不污染，特别适用于氯丁橡胶胶黏剂。可用胺类、醛胺类、胍类衍生物来活化本品，与二苄基胺和一苄基胺的混合物并用可作低温超促进剂。一般用量为 1.0 质量份。

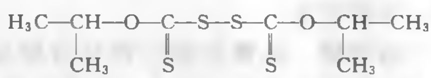
安全事项： 贮存中会缓慢分解，需在 10℃以下低温贮存。

1.3.5.4　促进剂 DIP

商品名称： 促进剂 DIP

化学名称： 二硫化二异丙基黄原酸酯（isopropyl xanthate disulfide）

分子结构：



CAS 登录号：［105-65-7］

物化性质： 工业品为淡黄色至黄绿色粒状结晶。相对密度 1.28。熔点不小于 52℃。不溶于水，溶于乙醇、丙酮、苯、汽油等有机溶剂。有毒，可引起皮肤过敏肿胀。

制造方法： 以异丙基黄原酸钠与过硫酸钾（或过氧化氢）反应，经脱水干燥而得。

用途用法： 用作天然橡胶及其胶乳、丁苯橡胶及其胶乳、丁腈橡胶、再生胶的超促进剂，一般用量为 2.0 质量份，主要用于制造胶布、医疗和手术用橡胶制

品、胶鞋、防水布、自硫胶浆及胶乳制品等。

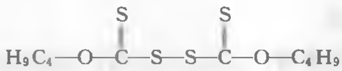
安全事项： 本品有毒，可引起皮肤过敏肿胀，贮存运输时，严禁与过氧化物接触。

1.3.5.5 促进剂 CPB

商品名称： 促进剂 CPB

化学名称： 二硫化二正丁基黄原酸酯（di-*n*-butyl xanthate disulfide)

分子结构：



CAS 登录号：［105-77-1］

物化性质： 琥珀色液体。相对密度 1.14～1.15。溶于汽油、苯、丙酮、氯乙烷，不溶于水。贮存稳定。

制造方法： 正丁基黄原酸钾经过氧化即制得二硫化二正丁基黄原酸酯。

用途用法： 用作天然胶乳、丁苯胶乳、天然橡胶、丁苯橡胶、再生胶的超促进剂，不适宜高温硫化。本品不污染、不变色、易分散，一般用量 2.0 质量份左右，并配以 2.0 质量份左右的二苄基胺和一苄基胺的混合物，主要用于制造胶布、医疗和外科手术用橡胶制品、胶鞋、防水布、自硫胶浆及胶乳制品等。

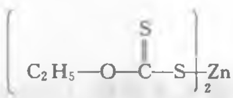
安全事项： 槽黑、陶土及酸性配合剂对本品有抑制作用，所以配合时只需加氧化锌和硫黄而不必加硬脂酸。由于它促进作用快，全部胶料应在规定的时间内处理完毕，过夜即成废品。

1.3.5.6 促进剂 ZEX

商品名称： 促进剂 ZEX

化学名称： 乙基黄原酸锌（zinc ethyl xanthate)

分子结构：



物化性质： 本品为白色或淡黄色粉末，相对密度 1.56，稍溶于苯、乙醇及二氯乙烷，微溶于丙酮，不溶于水。

制造方法： 乙醇、二硫化碳、氢氧化钠三种化合物反应先制得乙基黄原酸钠。后者再与可溶性锌盐置换后并经离心脱水、洗涤、烘干、粉碎即得成品。

用途用法： 本品为超促进剂，在硫化温度为 130℃时，只需 3min 即可完成硫化过程。用于胶乳会降低其稳定性，所以使用时应加入稳定剂，一般用量为 1.0～2.5 质量份，主要用于自硫胶浆，还用于制造浸渍制品及模型制品、胶丝及防水织物等。

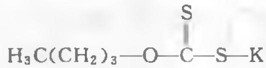
安全事项： 本品热稳定性差，加热即分解。

1.3.5.7 促进剂 KBX

商品名称： 促进剂 KBX

化学名称： 正丁基黄原酸钾（potassium butyl xanthate）

分子结构：



物化性质： 淡黄色结晶。加热即分解。溶于水，微溶于乙醇和丙醇，不溶于汽油。

制造方法： 丁醇、氢氧化钾与二硫化碳反应制得。

用途用法： 用作天然橡胶、丁苯橡胶及其胶乳常温硫化的超促进剂，加入氧化锌能进一步提高活性，一般用量为 0.5～2.0 质量份。本品适宜制造薄壁浸渍制品、胶浆和腻子。

安全事项： 本品贮存稳定性较好。

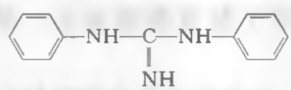
1.3.6 胍类促进剂及其应用

1.3.6.1 促进剂 D

商品名称： 促进剂 D，又名促进剂 DPG

化学名称： 二苯胍（diphenyl guanidine）

分子结构：



CAS 登录号：［102-06-7］

物化性质： 白色粉末。无毒，但与皮肤接触时有刺激性。相对密度 1.13～1.19。熔点不低于 144℃。溶于苯、甲苯、氯仿、乙醇、丙酮、乙酸乙酯，不溶于汽油和水。贮存稳定。

制造方法： 用二硫化碳和苯胺缩合制得二苯基硫脲，再在氨水介质中催化氧化即得二苯胍。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的中速促进剂，硫化临界温度 141℃，硫化平坦性较差，硫化胶耐老化性能好。常用作噻唑类、次磺酰胺类和秋兰姆类促进剂的活性剂。与促进剂 DM 或 TMTD 并用可用于连续硫化。本品可使胶乳增稠，也能引起胶凝，故不用于胶乳。在氯丁橡胶中起增塑剂、塑解剂的作用。使用本品需配以氧化锌和硬脂酸。硬脂酸用量超过 1 质量份时，能迟延硫化，降低拉伸强度。本品作促进剂时，用量为 2.0 质量份；作助促进剂时，用量为 0.1～0.5 质量份，主要用于制造轮胎、胶板、鞋底、工业制品等。

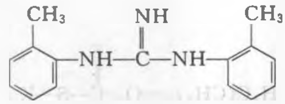
安全事项： 有毒，有中等污染性，不宜用于白色、浅色制品和与食物接触的制品。

1.3.6.2 促进剂 DOTG

商品名称： 促进剂 DOTG

化学名称： 二邻甲苯胍（di-*o*-tolyguanidine）

分子结构：



CAS登录号：［97-39-2］

物化性质：白色粉末。相对密度1.10～1.22。熔点168～755℃。溶于氯仿、丙酮和乙醇，微溶于苯，不溶于汽油和水。无臭，无毒。贮存稳定。

制造方法：通过邻甲苯胺与二硫化碳反应制得二邻甲苯基硫脲，然后将二邻甲苯基硫脲在氨、硫酸铅、氢氧化钠存在的条件下脱硫制得二邻甲苯胍。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的促进剂。在操作温度下活性很小，很安全。其硫化临界温度为141℃，在此温度以上很活泼，硫化平坦性也很好。本品可作G型和GN型氯丁橡胶的辅助增塑剂和室温硫化氯磺化聚乙烯的助促进剂。使用本品需配用氧化锌，硬脂酸用量不超过1质量份，否则会迟延硫化。噻唑和秋兰姆类对本品有活化作用。使用本品，硫化胶不耐老化，需加防老剂改善老化性能。本品是酸性促进剂尤其是噻唑类、次磺酰胺类促进剂的重要活性剂，与促进剂M并用有超促进剂的效果。作为主促进剂使用时，用量一般为0.8～1.5质量份；作噻唑类的助促进剂使用时，一般用量为0.1～0.5质量份，主要用于制造厚壁制品、胎面胶、缓冲层、胶辊覆盖胶等。

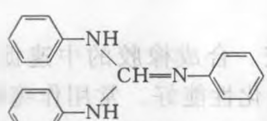
注意事项：本品味微苦，不宜用于与食物接触的橡胶制品。

1.3.6.3 促进剂TPG

商品名称：促进剂TPG

化学名称：三苯胍（triphenyl guanidine）

分子结构：



物化性质：白色粉末，无味，无毒。相对密度1.10。熔点141～142℃。溶于乙醇和稀酸，不溶于水。

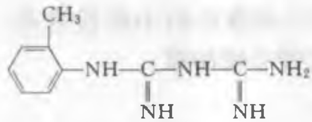
制造方法：通过二硫化碳与苯胺缩合得二苯基硫脲，再加苯胺经催化氧化，蒸去过剩苯胺，再用溶剂或稀酸收回三苯胍。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶的促进剂，可作主促进剂，也可作为噻唑类的助促进剂。其硫化临界温度较高，无早期硫化危险，性能与促进剂D相似，主要用于制造胶鞋、胶板、工业制品、厚壁制品和硬质胶制品等。

1.3.6.4 邻甲苯基二胍

化学名称：邻甲苯基二胍（*o*-tolylbiguanidine）

分子结构：



物化性质：白色粉末，无味，无毒。相对密度 1.17。熔点不低于 140℃。溶于二氯甲烷、乙醇，不易溶于丙酮、乙酸乙酯和水，不溶于苯、四氯化碳和汽油。

制造方法：将邻甲苯胺溶于盐酸，在 50℃下与二腈二胺溶液作用。未反应的邻甲苯胺在常压下蒸去。残留液与氨水中和，经活性炭脱色，过滤。滤液中加入氢氧化钠溶液，滤得的沉淀物经水洗、干燥即得本品。

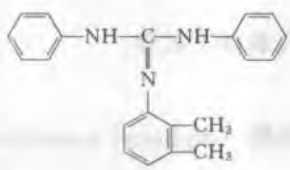
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶中等强度的碱性促进剂。操作安全性好。可与聚乙烯聚胺配合使用于白油膏。因不溶于橡胶且在混炼胶或硫化胶中不会迁移到相邻的材料，所以广泛用于某些修补胶料。硫化胶无臭无味，可用于与食物接触的橡胶制品，用量较高（3.0～4.0 质量份）。本品和常量硫黄的混炼胶存放几年后，在硫化温度下仍能快速硫化，适用于需长期贮存的快速硫化修补胶，如翻胎修补胶。

安全事项：应在低温干燥条件下贮存。

1.3.6.5　*N*-苯基-*N*′-甲苯基-*N*″-二甲苯基胍

化学名称：*N*-苯基-*N*′-甲苯基-*N*″-二甲苯基胍（*N*-phenyl-*N*′-tolyl-*N*″-xylylguanidine）

分子结构：



物化性质：褐色软树脂状物质，溶于苯。

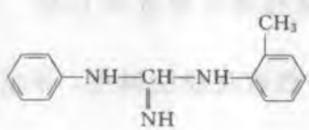
用途用法：用作天然橡胶和合成橡胶的中速促进剂。硫化胶的耐老化性能好，常用作噻唑、次磺酰胺和秋兰姆类促进剂的活性剂。用于制造轮胎、胶鞋和工业橡胶制品。需配用氧化锌和硬脂酸。

安全事项：有毒，有中等污染性，不宜用于浅色和与食物接触的制品。

1.3.6.6　苯基邻甲苯基胍

化学名称：苯基邻甲苯基胍（phenyl-*o*-tolylguanidine）

分子结构：



物化性质：白色粉末，相对密度 1.10。

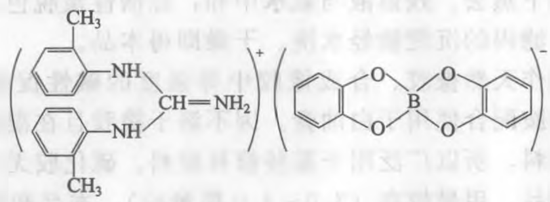
用途用法：天然橡胶和合成橡胶的中速促进剂。其硫化特性介于促进剂 D 和 DOTG 之间。需配用氧化锌和硬脂酸。

安全事项：有中度毒性。

1.3.6.7 邻苯二酚硼酸二邻甲苯基胍盐

化学名称：邻苯二酚硼酸二邻甲苯基胍盐（di-*o*-tolylguanidine salt of dicatechol borate）

分子结构：



物化性质：浅棕色结晶粉末，无毒。相对密度 1.14。熔点不低于 165℃。闪点 232℃。溶于氯仿、乙醇、丙酮，不溶于环己烷、苯、乙醚和水。

制造方法：通过二邻甲苯胍与邻苯二酚和硼酸反应制得。

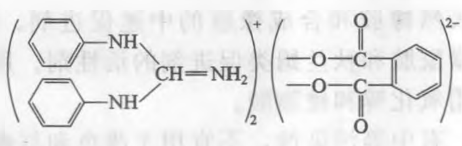
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶促进剂。主要用作氯丁橡胶的快速促进剂，尤其适用于制造电缆、模型制品的 G 型氯丁橡胶胶料。在一些浅色天然橡胶和合成橡胶胶料中可用作防老剂。本品在胶料中易分散，在水中也易分散，变色轻微，不污染。在氯丁橡胶中一般用量为 0.25～2.0 质量份，在其他橡胶中用量为 0.5～2.0 质量份。

安全事项：应在隔绝空气条件下贮存。

1.3.6.8 苯二甲酸二苯胍

化学名称：苯二甲酸二苯胍（diphenyl guanidine phthalate）

分子结构：



物化性质：白色粉末，无毒。相对密度 1.20～1.23。熔点不低于 178℃。溶于乙醇，不溶于苯、甲苯、汽油、水、稀酸和稀碱。

用途用法：用作天然橡胶、丁苯橡胶及其胶乳的促进剂，单用时硫化速率很慢，但操作安全，焦烧性能比促进剂 D 好。通常只用作噻唑类的助促进剂。

安全事项：由于它使白色硫化胶变褐色，不适用于颜色要求苛刻的浅色制品。

1.4 活性剂及其应用

硫化活性剂，简称活性剂，又称助促进剂，是指能够增加促进剂活性、提高硫化速率和硫化效率（既增加交联剂键的数量，又降低交联剂键中的平均原子数量），改善硫化胶性能的化学物质。活性剂分为无机活性剂和有机活性剂两类。

活性剂在硫黄硫化天然橡胶中的作用十分重要。少量活性剂加入胶料中就能提高硫化度，改善硫化胶的性能。

无机硫化活性剂主要是金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐等物质，其中氧化锌是最重要、用量最大的无机活性剂。除氧化锌外的无机活性剂还有氧化镁等品种，生产工艺不大相同。氧化镁通过煅烧碱式碳酸镁而制得；氧化钙通过将石灰石或碳酸钙在900℃以上热分解而制得；碳酸锌通过碳酸钠与硫酸锌反应而制得；碳酸镁通过苦卤与碱反应而制得；碱式碳酸铅通过黄丹与冰乙酸反应，再碳化而制得。

莱茵化学公司将一些品种以聚合物预包裹活性组分的预分散体供货，如氧化钙、氧化镁、一氧化铅和四氧化三铅，所用的聚合物有二元乙丙橡胶、EVA等。碳酸锌又名透明氧化锌，有时可替代氧化锌，在橡胶中的溶解度比细粒子氧化锌大，硫化活性强，用于透明橡胶制品。其硫化胶颜色浅，透明度高，硬化作用比氧化锌强。另外还能提高胶料的黏滞性，提高挤出制品和自由硫化制品的形状稳定性，改善硫化胶的力学性能。高耐热制品使用一氧化铅、四氧化三铅或氧化镉作活性剂，能提高耐热性。氧化镁除用于天然橡胶和丁苯橡胶外，还用作氯丁橡胶的硫化剂、活性剂。加有碳酸镁活性剂的硫化胶，耐热性好，生热低。氯化亚锡用作酚醛树脂硫化丁基橡胶的活性剂，能大大缩短硫化时间。很细的氢氧化钙用作氟橡胶的硫化活性剂。

有机活性剂主要是脂肪酸、弱胺、皂类、多元醇和氨基醇等。

脂肪酸可进一步提高氧化锌在噻唑类促进剂中的活性作用。关于作用机理，以硬脂酸为例，一般认为是硬脂酸与氧化锌生成硬脂酸锌可溶性盐，增加了活性剂对促进剂的活化能力。脂肪酸用量多了就具有软化剂的功用，有助于炭黑在胶料中的分散。硬脂酸用作活性剂一般用量为0.5～2.0质量份。油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸也可用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的活性剂，还可作增塑剂和软化剂，但因为是不饱和的，其硫化胶的耐老化性不如硬脂酸。

用硬脂酸锌可以代替氧化锌和硬脂酸，硫化活性高，在透明橡胶中能够多量配合。丙烯酸锌和二甲基丙烯酸锌能用作过氧化物硫化剂的活性助剂，与过氧化物一起用于橡胶的硫化，与橡胶分子链结合形成复杂的交联网络，不但提高交联效果，还能赋予橡胶高硬度和拉伸强度。在用过氧化物硫化三元乙丙橡胶和丁腈橡胶时，这两种锌盐都是非常有效的活性助剂，都能在增加橡胶硬度和拉伸性能的同时，保持很好的伸长率。而丙烯酸锌对于提高硫化胶硬度、提高拉伸性能和金属表面的粘接性最为有效，二甲基丙烯酸锌有比较好的综合性能。

甲基丙烯酸酯类化合物是过氧化物硫化剂常用的活性助剂，如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，这在硫化剂部分已有讨论。在聚氨酯橡胶和 EVA 的过氧化物硫化中，三烯丙基化合物活性效果好，如氰脲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯等。

1.4.1 氧化锌及其应用

见 1.2.2.1 节。

1.4.2 硬脂酸及其应用

化学名称： 硬脂酸，又名十八碳烷酸（stearic acid）

分子式： $C_{18}H_{36}O_2$

CAS 登录号： [57-11-4]

物化性质： 纯品是带有光泽的白色柔软小片。相对密度 0.9480（20℃）。熔点 70～71℃，沸点 383℃。折射率（n_D^{80}）1.4299。在 90～100℃慢慢挥发。极微溶于水，能溶于乙醇、丙酮，易溶丁苯、氯仿、乙醚、四氯化碳、二硫化碳、乙酸戊酯、甲苯。工业品为白色或微黄色颗粒或块状物，为硬脂酸和软脂酸混合物，也含少量油酸。稍有腊肠味，无毒。宜贮于阴凉通风干燥处。

制造方法： 工业硬脂酸的生产方法主要有分馏法和压榨法两种。

(1) 分馏法 在水解锅中加棉籽油硬化油 6000kg，水解剂硬脂酸甲酚磺酸和硬脂酸萘磺酸 120kg。通入蒸汽加热至油层透明后，加水 4200kg。继续加热至沸。常压下反应 7.5h，澄清 0.5h，分离下层甘油水。此后再加水解剂 120kg。通入蒸汽加热到油层透明后，加水 3600kg，反应约 10h，当混合酸值达 190mg KOH/g 以上时即为水解终点。此后澄清 0.5h，分离甘油水后，加盐 7kg、水 3600kg 进行水洗。再用盐 14kg、水 4200kg 进行二次洗涤。第一次洗涤后澄清 0.5h，第二次洗涤后澄清 2h。分尽下层酸水后，取上层混合脂肪酸备用。

利用真空将混合脂肪酸 2000kg 吸入蒸馏釜内，进行减压分馏（釜温 250～255℃，塔温 210～220℃，顶温 200～210℃，预热温度 220℃，塔顶真空残压 0.5～0.91kPa，压差 2～2.67kPa）。在进料、出料和排料达平衡后，一面出料，一面进料，一面排料。比例是：出料 40%，排料 60%，进料 100%。排料用于制造三级硬脂酸。出料经分析碘值达 2mg I_2/100g 以下后，将 1000kg 硬脂酸和 3kg 的 92.5%的硫酸先后投入酸洗锅，煮沸洗涤。将酸的残余物彻底洗尽后，取硬脂酸 450kg 投入脱色锅加热到 100℃，并先后加入化学纯硫酸 150mL 及干燥白土 11kg，然后在 105℃左右、减压搅拌下脱色约 45min，此后经压滤、浇盘成型，即得一级硬脂酸。

取上述减压分馏的排料 640kg，在蒸馏釜内喷入过热蒸汽进行减压蒸馏（残压 22.7kPa）。一面出料，一面进料，总进料量 3200kg。收集 290～320℃馏分的脂肪酸，经脱水浇盘成块状三级硬脂酸，或经喷雾成粉状三级硬脂酸。

(2) 压榨法 以动植物油为原料，在水解剂（如氧化锌）存在下经高压水解（压力 1.18～1.47MPa）、洗涤、减压蒸馏、压榨、漂白结晶等工艺制得一级硬脂酸。

用途用法：用作天然橡胶、除丁基橡胶以外的合成橡胶及胶乳广泛使用的硫化活性剂。也可用作增塑剂和软化剂。作活性剂时能起到酸型活化作用，能与金属氧化物形成可溶性盐，增加金属氧化物对促进剂的活化能力。在胶料中它是氢离子和硬脂酸根离子的来源，在硫化过程中起缓冲作用。尤其当氧化锌存在时，它为自由基反应氢原子的源泉。作软化剂时，能减少混炼时粘辊现象，有助于炭黑分散。一般用量为 0.5～2.0 质量份。如胶料含槽法炭黑，每 10 质量份炭黑应多加 0.5 质量份的本品。

安全事项：本品能影响橡胶的结晶速率，提高纯胶胶料的 t_{50} 值，用量多时会喷出胶料表面，影响半成品黏着性能，并能延迟硫化反应。

1.4.3 轻质氧化镁及其应用

见 1.2.2.2 节。

1.4.4 氯化亚锡及其应用

化学名称：氯化亚锡（stannous chloride）

分子式：$SnCl_2 \cdot 2H_2O$

CAS 登录号：[10025-69-1]

物化性质：白色或半透明晶体。相对密度 3.95。熔点 246℃。沸点 623℃。溶于水、乙醇和乙醚。在空气中被氧化成不溶性氯氧化物。橡胶工业一般用其二水化合物 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$。二水化合物为无色针状或片状晶体，相对密度 2.71，熔点 37.7℃，加热至 100℃时失去结晶水。溶于水和乙醇。

制造方法：盐酸法。将金属锡与盐酸直接反应而得。

用途用法：用作丁基橡胶、酚醛树脂硫化时的活性剂，它能大大缩短胶料的硫化时间。混炼时直接加入胶料中使用。

安全事项：对皮肤、呼吸器官有刺激作用，使用时要戴口罩和手套。

1.4.5 一氧化铅及其作用

见 1.2.2.3 节。

1.4.6 有机锌

有机锌被称为环保型化工产品，它的出现是这一领域取得的又一新的进展。由于有机成分的引入，对促进剂有较强的吸附能力（与其他氧化锌相比），减少了硫化活性剂中锌的含量（从原来的 80%降到 40%、30%、25%甚至 20%）。这样，在锌含量减少的情况下，胶料的门尼转矩值（在一定程度上反映胶料黏度）变化不大，而硫化速率（以 t_{90} 为准）却有所加快，特别是在高温下。

当有机锌中的锌含量为 40%（即编号 Z-15）时，各项力学性能与普通氧化锌 5 质量份（传统用量，即 Z-11）相比，基本持平。

由此可知，有机锌中的锌含量无论对硫化反应速率还是硫化胶的各项性能来

说，都以40%的品种（即Z-15）与传统硫化体系中5质量份氧化锌的最为接近。因此，可以把锌含量为40%的有机锌定为最佳的选用品种。

有机锌作为硫化活性剂的反应机理有待进一步探讨，由于生产企业对有机锌的化学组成均未公开，故不能轻易下结论。但至少有两点可以肯定：第一，这类有机锌带有一种或多种能与橡胶良好相容的活性基团；第二，它们的软化温度较低，在一般炼胶温度下能与橡胶良好相容并均匀分散。

1.5 抗硫化返原助剂

硫化返原是指硫交联键受热降解导致硫化橡胶物理性能下降及使用性能变差的现象。

传统硫化体系的硫黄用量较大，促进剂用量较少，70%以上都是通过多硫交联键来交联橡胶的，交联键越长，屈挠寿命就越长，撕裂强度越高，所得硫化橡胶的耐疲劳性和撕裂性能良好。但多硫交联键的热稳定性较差，受热易发生不可逆热分解和重排，这会导致交联密度下降，使得硫化橡胶物理性能不断恶化，即返原。可以通过使用有效硫化体系，即通过单硫或双硫键交联橡胶，这样虽然可以抑制硫化返原，但会导致耐疲劳和撕裂性能下降。为此，需要开发抗硫化返原剂，既能抗返原，又不影响硫化橡胶的其他性能。

多年以来，橡胶行业普遍采用有效硫化体系或半有效硫化体系，即高促低硫（或硫黄给予体）硫化体系，硫化胶中热稳定性良好的双硫交联键或单硫交联键结构较多，可明显抑制硫化返原、改善耐老化性能，但会使在动态条件下极为重要的屈挠性能和强度性能下降。因此，橡胶行业一直在寻找减少硫化返原现象的方法。

1.5.1 后硫化稳定剂 HTS

商品名称：后硫化稳定剂 HS-258

化学名称：六亚甲基-1,6-双硫代硫酸钠二水合物

物化性质：一种白色粉末状产品，在使用过程中不会对制品造成颜色污染。

用途用法：HTS既可用于改善抗返原性和动态稳定性，也能增强镀黄铜钢丝帘线与橡胶之间的黏合性能。在传统硫化体系中加入HTS后，既可提高橡胶的耐热老化性能，又能保持良好的动态性能。而采用降低硫黄用量、提高促进剂用量的方法虽然改善了耐热老化性能，却牺牲了动态性能。H. T. Byron等的研究还表明，在半有效硫化体系中加入后硫化稳定剂HTS能改善耐热老化性和耐热氧老化性，同时制品还具有与传统硫化体系相同的疲劳性能。

在全钢子午线轮胎中加入后硫化稳定剂HTS能使轮胎生热低，散热快，能适应高速、安全和耐久行驶。在天然橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶胶料中加入HTS后，能改善镀铜钢丝帘线与橡胶的粘接保持力，但会降低初始粘接力。一般在钢丝帘线胶中加入1.0～1.5质量份HTS，硫黄配合量最好在1.5质

量份以上，给混杂交联键的形成创造一个最佳环境，并且必须加有硬脂酸和氧化锌。因为以钴盐为基础的粘接胶料配方中一般含有很少或不含硬脂酸，如果不补加硬脂酸，用 HTS 代替钴盐，效果不好。HTS 优于钴盐的益处还有一点：改善了胶料硫化前的贮存稳定性。应用经验表明，HTS 对纤维帘线橡胶的粘接没有任何不利影响。在镀锌钢丝粘接胶料中加入钴盐相应地会带来加工问题，用 HTS 代替一部分钴盐就能解决这一问题。

商品信息：最早推出的专门具有抗硫化返原功效的助剂被称为后硫化稳定剂，是孟山都公司的 Du-ralink HTS。我国山西省化工研究所这一产品的牌号为后硫化稳定剂 HS-258。

1.5.2 抗硫化返原剂 Perkalink 900

商品名称：抗硫化返原剂 Perkalink 900

化学名称：1,3-双(柠康酰亚氨基甲基)苯

用途用法：在传统硫化体系中加入 Perkalink 900 后，比半有效硫化体系的抗硫化返原性好或相当，且生热低、介电损耗角正切值低（表明滚动阻力低），同时保持传统硫化体系的优异的屈挠性能。在钢丝贴胶胶料中加入 Perkalink 900 能明显减少动态疲劳时的生热，老化后钢丝抽出力和钢丝附胶率都大于空白样，介电损耗角正切值变化小，初始硫化曲线变化不大。这就改善了钢丝与橡胶的粘接耐久性，对硫化特性几乎无影响。

Perkalink 900 和后硫化稳定剂 HTS 都能提高抗硫化返原性和耐热老化性，但因作用机理不同，对使用性能的改善程度也不同。HTS 改善了撕裂和耐疲劳等性能，Perkalink 900 降低了生热、提高了抗爆破等使用性能。因此，可根据不同的制品要求来选择。

在同一胶料中同时使用 HTS 和 Perkalink 900 能协同改善抗返原性和使用性能（如爆破性和耐疲劳性）。R. N. Datta 等的研究表明，在加有钴盐的钢丝贴胶胶料中并用 HTS 和 Perkalink 900，能使蒸汽老化和盐老化后的钢丝黏着性保持率良好，抗返原性得到改善，模量增加，耐屈挠疲劳性提高，动态疲劳生热降低。对于间甲黏合体系，已采用 HTS 与 Perkalink 900 的组合完全替代，对钢丝黏着性能无任何损失，还改善了焦烧安全性并提供较慢的硫化速率，这些特性都会改善黏着性能，另外明显降低了生热，过硫化胶料的黏弹性和定伸应力更加稳定，屈挠和撕裂性能得到改善。

商品信息：工业化生产的抗硫化返原剂 Perkalink 900 由 AK20. Nobel 公司推向市场。目前，这一产品与 1.5.1 中介绍的后硫化稳定剂 HTS 均纳入后来成立的富莱克斯（Flexsys）公司的业务范畴。

1.5.3 Aktivator 73

商品名称：Aktivator 73

用途用法：在填充了炭黑并采用传统硫化体系的天然橡胶胶料中加入 Akti-

vator 73 后，硫化橡胶在过硫化或较高使用温度下的抗硫化返原性优异，动态生热降低，屈挠至破坏的时间延长。在填充了白炭黑并采用半有效硫化体系的丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶中加入硅烷偶联剂，可以降低门尼黏度，改善流变性。用 Aktivator 73 代替部分硅烷偶联剂可进一步改善流动性能，拉伸强度不受影响，300%定伸应力略有降低。

20 世纪 90 年代推出的“绿色”轮胎具有降低滚动阻力等环保意义，这种胶料中二氧化硅添加量较大，加工困难，Aktivator 73 是这种胶料的良好的加工助剂。

Aktivator 73 也可以与其他的抗返原性助剂配合并用，进一步发挥效能。在缓冲器胶料中，Aktivator 73 与后硫化稳定剂 HTS 配合使用，能进一步改善抗硫化返原性，提高耐屈挠性和老化后的撕裂性，比单用 Aktivator 73 或 HTS 的效果更好。在实心轮胎胶料中，用 3.5 质量份 Aktivator 73 和 3 质量份硅烷偶联剂 Si69 代替 4.5 质量份 Si69，能进一步降低动态生热，这一性能对实心轮胎尤其重要。

商品信息：美国 Struktol 公司和德国 Schill& Seilacher 公司共同以 Aktivator 73 的商品牌号推出活性剂，其抗返原作用优于普通的锌皂活性剂，橡胶行业将这一品种与 HTS 和 Perkalink 900 共同视为专门用来抗硫化返原的一类助剂，所以在抗硫化返原剂中讨论这类活性剂。Aktivator 73 是脂肪族和芳香族羧酸锌皂的混合物，我国类似品种是山西省化工研究所的活性剂 SL-272 和 SL-273。这些产品的软化点为 80～105℃，可以在混炼初期加入。这类助剂容易溶于橡胶网络，具有活性剂作用，可以部分或全部替代硬脂酸这类助剂，在硫化时能有效地改善硫化过程，促进硫黄形成热稳定的硫化网络，从而赋予硫化橡胶良好的抗硫化返原性。

1.5.4 平衡硫化体系

德固萨（Degussa）公司 Wolff 等人提出平衡硫化的概念，这种硫化体系在正硫后的相当长时间内，多硫交联键的断裂速率与再生速率保持平衡，使交联密度保持恒定，从而使硫化胶的力学性能保持不变。

平衡硫化体系指在硫黄/促进剂体系中加入 Si69 组成的体系。将 Si69 与后硫化稳定剂 HTS 对比研究抗硫化返原性的结果表明，在绝氧热老化过程中，传统硫化体系加 HTS 的性能保持率好；在半有效硫化体系中加 Si69 时性能保持率好。

平衡硫化体系的抗返原性优于传统硫化体系，相当于或优于半有效硫化体系；强度和耐疲劳性与传统硫化体系相当，优于半有效硫化体系和有效硫化体系。

天然橡胶轮胎胎面胶平衡硫化体系中 Si69/促进剂 M/硫黄的比例为 2.5/1.18/1.07。与促进剂 M 的传统硫化体系和半有效硫化体系相比，平衡硫化体系的弹性明显提高，生热性明显降低，裂口增长减慢，100℃下老化 3 天后强度等

性能的保持率高。可见平衡硫化体系的综合性能良好，只是成本较高。

1.5.5　其他抗硫化返原剂

除了上面介绍的几类抗硫化返原助剂外，还有一些物质具有抗硫化返原性，如二烷基多硫代磷酸锌、丙烯酸酯类、酰亚胺类化合物等。

在传统硫化体系的天然橡胶胶料中加入二烷基多硫代磷酸锌时，随其用量加大，抗返原性增强，硫化诱导期和正硫化时间缩短。随着硫化温度的升高，硫化诱导期和正硫化时间缩短，但硫化返原率增大（表示抗硫化返原效果变差）。在加有次磺酰胺促进剂的硫化体系中加入多硫代磷酸盐，通过形成稳定的交联网络来改善抗返原性。

Blok 等研究了三种多官能团丙烯酸酯的性能，并与抗硫化返原剂 Perkalink 900 进行了对比。结果表明，这些丙烯酸酯能像 Perkalink 900 一样发生狄尔斯-阿德尔反应，通过形成新的交联键来降低返原程度。

研究的丙烯酸酯化合物有三丙烯酸三羟甲基丙烷酯（TMPTA）、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯（TMPTMA）和三丙烯酸季戊四醇酯（PETA）。

山西省化工研究所投产的多功能抗硫化返原剂 DL-268，能够抗硫化返原、提高硫化胶的撕裂性、提高过硫化和热老化后的物理性能保持率，无论是在正硫化还是在热老化条件下都可提高橡胶-帘线之间的黏合力，可降低硫化胶的疲劳温升。DL-268 适用于轮胎胎肩、缓冲层、输送带等。

参考文献

[1] 中国化工学会橡胶专业委员会．橡胶助剂手册．北京：化学工业出版社，2000.
[2] 王益智著．最新橡胶助剂品种优化选择与性能分析检测标准及应用工艺实用手册．长春：吉林出版发行集团，2004.
[3] 周学良主编．橡塑助剂．北京：化学工业出版社，2002.
[4] 中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会．橡胶助剂实用手册（袖珍版）．北京：化学工业出版社，2003.
[5] 约翰·萨默 G 主编．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.
[6] 约翰·辽克 S 主编．橡胶技术：配合与性能测试．游长江，贾德民等译．北京：化学工业出版社，2007.
[7] 游长江，贾德民，曾幸荣．橡胶工业手册：试验与检验．第 3 版．北京：化学工业出版社，2012.
[8] 游长江主编．现代橡胶技术丛书（橡胶塑炼与混炼，张安强，游长江编著）．北京：化学工业出版社，2012.
[9] 于清溪．橡胶原材料手册．第 2 版．北京：化学工业出版社，2007.

第2章 防护体系

2.1 概述

生胶或橡胶制品在加工、贮存或使用过程中，会受到热、氧、光等环境因素的影响而逐渐发生物理及化学变化，使其性能下降，并失去使用价值，这种现象称为橡胶的“老化”。

橡胶老化过程中常常会伴随一些显著的现象，如在外观上可以发现长期贮存的天然橡胶变软、发黏、出现斑点；橡胶制品有变形、变脆、变硬、龟裂、发霉、失光及颜色改变等。在物理性能上橡胶有溶胀、流变性能等的改变。在力学性能上会发生拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度、压缩率、弹性等指标下降。

橡胶发生老化现象源于其长期受热、氧、光、机械力、辐射、化学介质、空气中的臭氧等外部因素的作用，使其大分子链发生化学变化，破坏了橡胶原有的化学结构，从而导致橡胶性能变坏。

导致橡胶发生老化现象的外部因素主要有物理因素、化学因素及生物因素。物理因素包括热、光、电、应力等；化学因素包括氧、臭氧以及各种化学介质（如水、酸、碱、盐及金属离子等）；生物因素包括微生物（霉菌、细菌）、昆虫（白蚁等）。这些外界因素在橡胶老化过程中，往往不是单独起作用，而是相互影响，加速橡胶老化进程。最常见的是热氧老化，其次有臭氧老化、疲劳老化和光氧老化。如轮胎胎侧在使用过程中就会受到热、光、交变应力和应变、氧、臭氧等多种因素的影响。不同的制品在不同的使用条件下，各种因素的作用程度不同，其老化情况也不一样。即使同一制品，因使用的季节和地区不同，老化情况也有区别。

随着橡胶的老化进程，橡胶性能逐渐下降，其使用价值也逐步丧失。因而，研究橡胶的老化及防护方法有着极为重要的实用和经济意义。由于橡胶的老化是一种复杂的综合化学反应过程，而且要绝对防止橡胶老化的发生是不可能的，因此，只有认真地研究导致橡胶发生老化的各种原因，并根据这些原因对症下药，采取适当的措施延缓橡胶老化的速率，从而达到延长橡胶使用寿命的目的。目前，人们对橡胶老化进行防护的方法主要有物理防护法和化学防护法。

为了获得经久耐用的橡胶制品，就要在胶料配方中加一些能抑制上述导致橡胶老化的物质，这类物质统称为“防老剂”。合成的各种防老剂虽然不能使高分子材料完全不老化，但却极有效地延缓了老化的进程，有效地抑制了老化对材料

结构的破坏。此外，还能采取许多措施对高分子材料进行改性，以提高它们的耐老化能力。

按防护效应分类，防老剂又可分为抗氧化、抗臭氧、抗疲劳、抗有害金属、抗紫外线等品种。由于引起橡胶老化的因素很多，尽管目前优良品种的防老剂可以对几种老化因素起作用，如防老剂 4010NA，但没有出现万能防老剂。

按防老剂外观分类，又可分为污染型防老剂（如胺类防老剂）和非污染型防老剂（如酚类防老剂）。目前大多数橡胶防老剂都属污染型防老剂，因为它抗老化综合性能好。非污染型防老剂仅用于少数白色或浅色日用制品，如乳胶制品及食品工业中的橡胶制品。

国内外学术书刊通常按防老剂的化学结构来分类，这样能反映它的本质，既有利于使用，又有利于它的合成。防老剂按化学结构可分为五种：胺类、酚类、杂环类、亚磷酸酯类及其他类。

还有一类是物理防老剂，如橡胶防护蜡、微晶蜡，它们的加入能在橡胶制品表面形成薄膜，从而隔绝氧、臭氧的侵蚀。

高效、多能、不污染、低毒、价廉是防老剂发展的主要方向。

2.2 抗降解剂的性能

性价比，即在最低的价格下获得满意的性能，是选择抗降解剂的主要标准之一。其他的标准还包括污染和变色性、挥发性、溶解性、稳定性、物理状态和浓度或用量。

2.2.1 变色和污染

第一个需考虑的特性是变色和污染。一般来说，苯酚类的抗降解剂是不变色的，而胺类抗降解剂是变色的。污染是由于抗降解剂迁移和物理转移到邻近的材料中引起的。污染色的广度和强度是由抗降解剂的化学性质和迁移性决定的。

所以对于浅色的产品来说，不适合使用胺类抗降解剂，而应使用苯酚类抗降解剂。对于含有炭黑的橡胶来说，变色的影响不大，所以可使用更有效的胺类抗降解剂。对迁移污染问题大的，可以使用更有效的苯酚类或低挥发性的胺类抗降解剂，这样就可以尽量避免接触污染的问题。

2.2.2 挥发性

分子量和分子的化学结构决定了物质的挥发性。一般来说，分子量越大，挥发性越小。然而分子种类比分子量有更大的影响，例如，受阻酚类产生氢键的可能性很小，因此相对于同样分子量的胺类抗降解剂有更高的挥发性。

在橡胶制品的使用过程中，挥发性是抗降解剂损失的关键。抗降解剂损失量

主要依赖于表面暴露的量（表面积与体积之比）、使用温度以及橡胶表面上的空气流通量。橡胶的测试结果大大依赖于抗降解剂的挥发性，以及测试是在开放的还是在封闭的老化室中进行。对每个样品采用独立的加热室可以防止交叉污染。

2.2.3 溶解性和迁移性

抗降解剂的第三种重要特性是它们在橡胶中或与橡胶接触的水、清洁剂和溶剂中的相对溶解性。最理想的情况是在橡胶中有高的溶解度而在水和有机溶剂中难溶。在橡胶和接触介质中的溶解性会导致一部分抗降解剂迁移进入接触介质，而使橡胶制品中的抗降解剂有损耗。

抗臭氧剂在橡胶中的溶解性尤其重要，因为它们的有效性依赖于它们的用量、溶解性和移动性。臭氧非常活泼，它能在渗透进入橡胶制品之前就在橡胶表面发生反应。因此，抗臭氧剂必须溶解在橡胶里并迁移到表面才能发挥作用。迁移率不仅与抗臭氧剂的分子量有关，而且与抗臭氧剂在橡胶中的溶解度有关。流动性和抗臭氧剂有效地迁移到表面，就可以保护橡胶制品不受臭氧破坏。

抗降解剂在橡胶中的溶解性与其化学结构、橡胶类型和温度有关。当抗降解剂的用量大于溶解度限制时，溶解性差就会导致喷霜现象。

“喷霜”是一种配合剂以结晶形式在硫化或未硫化胶表面聚集的现象。当一种化合物是结晶的，并在橡胶中有限定的溶解度时，这种化合物在橡胶中的用量超过溶解度的限定时就会发生喷霜，二芳基对苯二胺（DPPD）就是一个例子。因此，在橡胶制品表面的结晶和半结晶的蜡状喷霜会产生一层对臭氧的阻隔层。在静态环境下，蜡状的表面阻隔层可保护橡胶不受臭氧降解破坏。然而在动态应用中，屈挠使橡胶产生裂缝，导致蜡状的保护层脱落。在这些情况下，臭氧降解的破坏是严重的，因为大量臭氧将集中破坏蜡状表面阻隔层的裂缝。化学抗臭氧剂与石蜡并用就能克服这个问题。实际上并用比它们单独使用能提供更好的保护效果。在分层橡胶制品的成型和使用过程中，未硫化胶料的喷霜会产生层间黏合的问题。苯酚和亚磷酸盐抗氧剂一般在橡胶中有合适的溶解度，在用量合理时不会出现喷霜。

抗降解剂在溶剂和水中的溶解度也很重要。用于清洁剂清洗、水洗或干洗所用的水管或制件在使用过程中抗降解剂的抽出是一个严重的问题。近年来，酸雨也可能会消耗橡胶制品中的抗降解剂。

2.2.4 化学稳定性

如果产品要长期而有效地使用，抗降解剂对热、氧等的稳定性是非常重要的。在酸性材料的存在下，受阻酚类抗降解剂是不能加热的，因为在此情况下它会发生脱烷基作用并失效。许多抗氧化剂会与染色的配合剂发生氧化反应，其中胺类抗氧化剂特别敏感。在这个意义上，这些化合物会首先与氧反应而消耗掉，从而保护了橡胶制品的完整。

反应性也是一个考虑的因素。抗氧化剂通常分为两大类，主抗氧化剂和辅助抗氧化剂。主抗氧化剂是氢原子的给予体，它作为“链终止剂”，停止氧的自由基链反应。辅助抗氧化剂被认为是过氧化物的分解剂。这些化合物把过氧化物转变为无损于自由基链反应的更稳定的产物。

2.2.5 物理形式

抗降解剂的物理形式是需要选择的另一个特性。虽然聚合物生产商愿意使用液态的和易乳化的材料，但许多橡胶配方设计人员更愿意使用固态的、易于流动的和无尘的材料，或者可以直接注入混合装置的液态材料。实际上，随着橡胶加工和轮胎成型的自动化，液态材料应用越来越普遍。材料要避免使用半结晶物质，否则在贮存时会分层，成为高黏度的液体或低熔融的树脂。

抗臭氧剂应用的一个趋势是采用液体或液体混合物，它们是二烷基和烷基-烷基-对苯二胺的混合物。6PPD是一种低熔点的固体，它经常是通过加热的管道体系液化来输送的，简化了材料的处理。

2.2.6 抗降解的用量

确定抗降解剂的合适用量是一个复杂的问题，它关系到价格、聚合物种类、最终用途、污染的要求、溶解度限制等。大多数的材料通过老化实验研究可确定一个最佳用量。一般要使用足够的抗降解剂，这样即使在使用时，一些抗降解剂被破坏或失去活性时仍能保持一定的浓度。

最佳用量很难确定，对苯二胺一般在大约0.5质量份时具有最好的抗氧功能，在2～4质量份的范围内具有最好的抗臭氧功能。溶解度是一个制约因素，特别是二芳基对苯二胺。当用量范围是0.5～10质量份时，苯酚类抗氧剂是有效的，但继续加大用量，其性能通常不会提高。

2.2.7 抗降解剂对橡胶性能的影响

天然橡胶胶料在90℃老化4d得到的结果见表2-1，这些胶料均在140psi（1psi=0.006895MPa）的应变能量或接近100%应变的条件下进行比较。

表2-1 老化对天然橡胶胶料疲劳寿命的影响

添加剂	用量/质量份	未老化/周	90℃下老化4d/周	拉伸强度保持率/%
NiI(碘化镍)	—	57000	8000	50.0
PBN(聚萘二酸丁醇酯)	1	140000	36000	60.0
Santoflex 6PPD[*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N*′-苯基对苯二胺]	2	185000	160000	78.0

表2-1说明了对苯二胺在未老化和老化胶料中都有很好的活性。样品在老化前提供了合适的保护作用，但在老化后，它的活性明显下降。然而含有6PPD的样品在经历同样的老化后，仍然比那些含有PBN的胶料的性能更优越。

在动态抗臭氧中，6PPD 抗降解剂在未老化和老化的情况下都是最好的，二烷基类抗降解剂其次。77PD（二烷基对苯二胺）可能显示优越的静态抗臭氧性能，特别是在不加石蜡的情况下。通常 77PD 不单独作为抗降解剂使用，这是因为它的动态性能较差，特别是在老化后。许多配方设计者将 6PPD 和 77PD 并用（例如 2∶1 比例）以综合两者的优点：6PPD 在动态下发挥保护作用，而 77PD 则在静态下具有抗臭氧作用（表 2-2)。

表 2-2　天然橡胶胶料中抗臭氧剂的比较

项　目	1	2	3
Santofelx 6PPD	—	3.0	1.0
Santofelx 77PD	—	—	2.0
测试方法：间歇实验			
臭氧室(共 216h)	0	10.0	9.0
连续屈挠(室外 20d)	0(样品断裂)	10.0	10.0
静态臭氧室(324h)			
10%伸长	3.0	7.0	10.0
20%伸长	1.0	1.0	10.0

2.3 抗降解剂的类型及应用

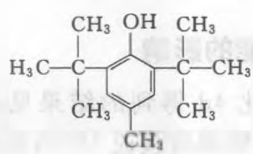
2.3.1 无污染、不变色的抗氧剂

2.3.1.1 防老剂 264

商品名称： 防老剂 264，又名防老剂 200（antioxidant 264，antioxidant 200）

化学名称： 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl phenol）

分子结构：



CAS 登录号： [128-37-0]

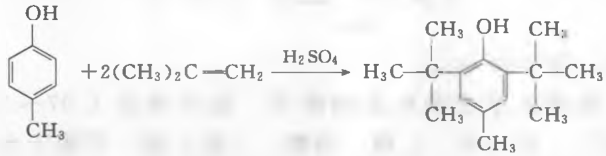
物化性质： 白色或浅黄色结晶体，无臭，无味，可燃。相对密度 1.048（20℃），熔点 71℃，沸点 257～265℃，闪点 126.6℃。溶于苯、甲苯、丙醇、酮、四氯化碳、乙酸乙酯和汽油，不溶于水及稀氢氧化钠溶液。本品无毒，在光照情况下贮存会渐渐变质，影响使用效果。

制造方法： 异丁醇在三氯化铝催化剂存在下脱水得异丁烯，异丁烯与对甲酚在硫酸催化剂作用下进行烷基化反应，反应产物经乙醇重结晶、干燥而得。

(1) 异丁烯的制备　异丁醇经汽化后，连续定量地通过催化剂活性氧化铝，在 (380±10)℃下进行脱水反应，生成的异丁烯气体，经冷却、分水、干燥，供烷基化使用：

$$(H_3C)_2CH—CH_2—OH \xrightarrow{Al_2O_3} (H_3C)_2C═CH_2 + H_2O$$

(2) 防老剂 264 的制备　在反应釜内加入对甲酚和催化剂硫酸，加热升温至 65℃时通入异丁烯，进行烷基化反应，烷化后得防老剂 264 溶液。



用 60℃的热水洗涤所得溶液，除去酸性，再加碳酸钠中和，最后用 70～80℃的水洗至中性送入结晶槽，冷却至 10～15℃时结晶析出，离心甩干后得粗品。将粗品溶于 80～90℃的 50%乙醇及 0.5%的硫脲，趁热过滤，滤液过滤后离心甩干、干燥，即得成品。防老剂 264 产品规格见表 2-3。

表 2-3　防老剂 264 产品规格（SY-1706）

项　目	一级品	二级品	食品级
外观	白色晶体	白色晶体	
初熔点/℃	≥69	≥68.5	68～70
游离酚/%	≤0.02	≤0.04	≤0.02
灰分/%	≤0.01	≤0.03	≤0.01
水分/%	≤0.06	≤1.0	≤0.1
砷/%			≤0.0001
重金属/%			≤0.0004

用途用法： 本品是非污染防老剂中的重要品种，对天然橡胶以及丁苯橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等合成橡胶的热氧老化均有一定的防护作用。对光老化及铜害也有防护作用。也可用作丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶等合成橡胶的稳定剂。可用于制造白色、艳色、浅色、透明橡胶制品（如胶鞋、胶布制品）。因毒性低，还可用于制作医疗卫生制品和食品加工行业的制品。

本品在胶料中易分散，可直接混入橡胶中，也可制成分散体，用于胶乳制品。在胶料中溶解度较大，用量达 3～5 质量份也无喷霜之虑。一般浅色橡胶制品中用量为 0.5～2 质量份。对胶料硫化特性无影响，本品对疲劳老化及臭氧老化无明显防护效果，但与防老剂 MB、防老剂 TNP 等并用，对疲劳及臭氧老化的防护效能有一定提高。与抗臭氧剂和石蜡并用，可以提高耐天候老化性能。

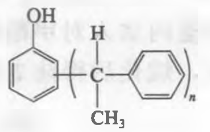
安全事项： 本品易挥发，在光照下贮存几周会渐渐变质，因此应避免在光照下贮存。无毒。

2.3.1.2　防老剂 SP

商品名称： 防老剂 SP（antioxidant SP）

化学名称： 苯乙烯化苯酚（styrenated phenols）

分子结构：

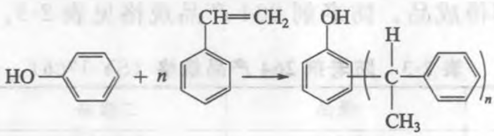


(n=1～3)

CAS 登录号：[61788-44-1]

物化性质：浅黄色至琥珀色黏稠液体，相对密度 1.07～1.09，沸点高于 250℃，闪点 182℃。溶于苯、乙醇、丙酮、三氯乙烷，不溶于水，有毒。

制造方法：苯酚与苯乙烯在 140～150℃于催化剂（硫酸）作用下进行芳烷基化反应，经精制得到防老剂 SP；若加入一定量的轻质碳酸钙，则为 SP-C；加入一定量的白炭黑，则为 SP-W。反应式如下。



防老剂 SP 产品规格见表 2-4。

表 2-4 防老剂 SP 产品规格（企业标准）

项目	一级品	二级品	项目	一级品	二级品
外观	浅黄至琥珀色黏稠液体		灰度/%	≤0.5	≤1
折射率(n_D^{25})	1.5985～1.6020				
透光度/%	≥70	≥60	黏度(30℃)/mPa·s	3.0～5.0	2.0～2.9

用途用法：本品为价格低廉、广泛应用的非污染型防老剂重要品种，适用于天然橡胶和顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶等合成橡胶及其胶乳。其防老化效能接近防老剂 D，属中等防护效果的防老剂品种。对热、氧、屈挠龟裂、光、天候老化均具有比较优良的防护效果。可用于浅色、艳色橡胶制品，主要用于制造胶鞋、胶布制品、胶乳海绵制品，也可用于透明橡胶制品，还可用作非污染型抗辐射橡胶制品。本品也可用作丁苯橡胶、丁腈橡胶的非污染型稳定剂。

本品在胶料中具有较好的分散性，溶解度较大，一般用量为 0.5～3 质量份，用量少于 2 质量份时无喷霜之虑。如用于胶乳制品，可用水乳化后加入。本品为黏稠液体，为方便自动称量加料，可用惰性填料作载体将黏稠物料加工成固体物料，本品的实际含量应按惰性载体的加入量进行换算。本品对胶料硫化速率无影响。如用于抗辐射橡胶制品，推荐用量为 1～2 质量份。

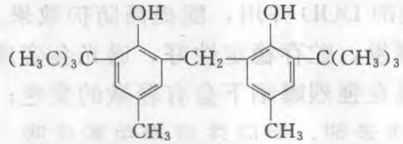
安全事项：成品控制指标应注意苯乙烯的残留量，以免苯乙烯残留含量高，成品具有气味；本品属无毒防老剂，LD_{50}为 3550mg/kg。

2.3.1.3 防老剂 2246

商品名称：防老剂 2246（antioxidant 2246）

化学名称：2,2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）[2,2′-methylene bis(4-methyl-6-*tert* butyl phenol)]

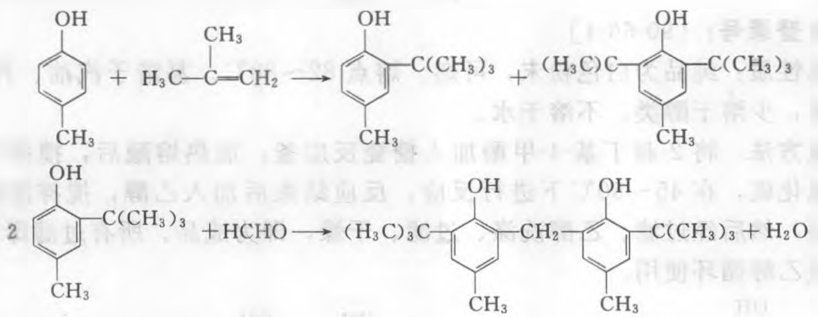
分子结构：



CAS 登录号：[119-47-1]

物化性质：白色或乳黄色粉末，相对密度约 1.01，熔点 125～133℃。易溶丁苯、丙酮、四氯化碳、乙醇，不溶于水。长期暴露在空气中颜色略呈粉红色，但不影响其效能，在橡胶中溶解度高于 2%（室温）。

制造方法：对甲基苯酚与异丁烯在 732# 强酸性离子交换树脂催化下，于 60℃左右进行烷基化反应。反应结束后，滤去催化剂，将滤液加入甲醇-氢氧化钠溶液中，使防老剂 264 析出，过滤，滤液经中和、蒸馏（回收甲醇）、水洗、减压蒸馏、结晶、过滤得中间产品 2-叔丁基-4-甲基苯酚。再将该中间产品与甲醛在硫酸介质中于 90～95℃进行缩合反应，再经中和、过滤、水洗、干燥、粉碎而得防老剂 2246。反应式如下。



防老剂 2246 产品规格见表 2-5。

表 2-5　防老剂 2246 产品规格

项　目	指　标	项　目	指　标
外观	白色至乳白色粉末	灰分/%	≤0.4
干品初熔点/℃	≥120.0	1600 孔/cm² 筛余物/%	≤0.5
加热减量/%	≤2.0		

用途用法：本品为酚类非污染防老剂中的优秀品种，其对热氧、天候老化、屈挠老化及对变价金属的抑制作用远比防老剂 264 好得多，防护效能接近胺类防老剂甲和防老剂丁。可适用于天然橡胶和丁苯、丁腈、顺丁、氯丁、异戊、丁基等合成橡胶制品，也可作为丁苯、丁腈、乙丙、丁基、氯丁合成橡胶的稳定剂。本品易分散于水中，可用于胶乳制品。

本产品广泛用于对老化要求高的浅色、艳色橡胶制品、胶乳制品以及浸渍制

品、医疗卫生制品。

本品在胶料中有良好的分散性，溶解度高达 2%，当用量为 2 质量份时无喷霜之虑。对混炼胶的硫化特性无影响，对硫化胶的物性也无影响。本品可单独使用。与防老剂 MB、防老剂 DOD 并用，能提高防护效果。

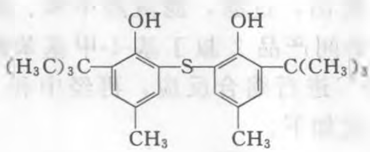
安全事项：本品不挥发，贮存稳定性好，遇光会变成浅粉红色，但不影响其防护效能。纯白橡胶制品在强烈曝晒下会有轻微的变色；艳色橡胶制品基本保持色泽不变。本品属无毒防老剂，但应注意避免粉尘吸入。防老剂毒性 LD_{50} 为 10000mg/kg。

2.3.1.4 防老剂 2246-S

商品名称：防老剂 2246-S（antioxidant 2246-S）

化学名称：2,2′-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)[2,2′-thiobis(4-methyl-6-*tert*-butyphenol)]

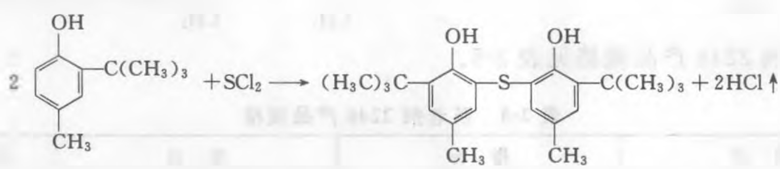
分子结构：



CAS 登录号：[90-66-4]

物化性质：纯品为白色粉末，可燃。熔点 82～88℃。易溶于汽油、石油醚、氯仿、苯，少溶于醇类，不溶于水。

制造方法：将 2-叔丁基-4-甲酚加入搪瓷反应釜，加热熔融后，搅拌下缓缓加入二氯化硫，在 45～50℃下进行反应。反应结束后加入乙醇，搅拌溶解后冷却、结晶，然后经过滤、乙醇洗涤、过滤、干燥，即为成品。所有过滤母液经蒸馏，回收乙醇循环使用。



防老剂 2246-S 产品规格见表 2-6。

表 2-6 防老剂 2246-S 产品规格

外观	熔点/℃	灰分/%	挥发分/%
白色粉末	79～84	≤0.05	≤0.05

用途用法：本品是橡胶及合成高分子材料的抗氧剂。对由于氧或热引起的老化有防护功能。对于不论在静态和动态条件下的橡胶臭氧裂解也都有防护作用。主要用于聚乙烯、聚丙烯、丁腈橡胶、丁基橡胶及天然橡胶中。本品没有污染性，制品暴露于日光下也不会变色，但用于丁基橡胶，用量加大时在曝晒过程中

颜色略有变深现象。

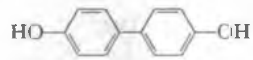
本品用于制造轮胎白色胎侧、其他浅色制品及乳胶制品。一般用量为 1.5～2.0 质量份。在干胶中耐热老化效能比防老剂 2246 为优。在乳胶中，防老效能与防老剂 2246 相仿。在丁腈橡胶中随用量的增加，防老效能提高，但在油中的抽出量也随之增加。

2.3.1.5 防老剂 DOD

商品名称： 防老剂 DOD（antioxidant DOD）

化学名称： 4,4′-二羟基联苯（4,4′-dihydoxy diphenyl）

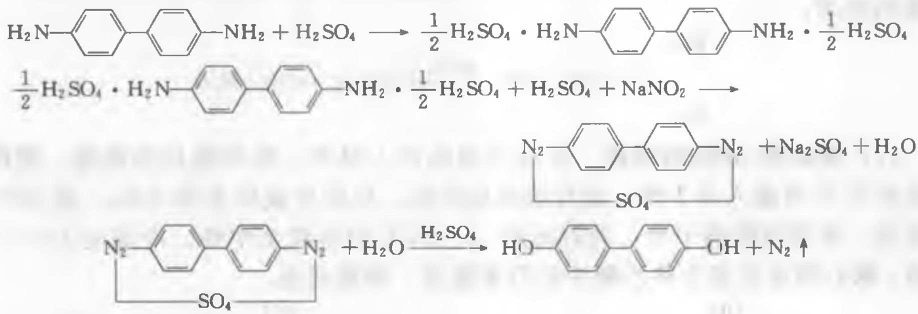
分子结构：



CAS 登录号： [92-88-6]

物化性质： 纯品为白色针状或片状结晶。熔点 286℃。相对密度 1.22。易溶于乙醚、乙醇、乙酸乙酯、丙酮和氢氧化钠溶液，微溶于苯和氯甲烷，不溶于水、汽油和四氯化碳。

制造方法： 将硫酸加入重氮化锅中，搅拌下升温至 50℃加入联苯胺，搅拌溶解生成联苯胺硫酸盐，然后冷却至 5℃以下，加入亚硝酸钠配成的溶液，进行重氮化。重氮化完毕，再在搅拌下将重氮液加热至沸腾，进行水解，水解析出 4,4′-二羟基联苯。重氮化需 20h，水解完全需 4h。水解液趁热过滤，然后经洗涤、干燥，再用升华法精制得到成品防老剂 DOD。



防老剂 DOD 产品规格见表 2-7。

表 2-7 防老剂 DOD 产品规格

外观	初熔点/℃	灰分含量/%	无机酸含量/%	加热减量/%
灰白色粉末	≥250	≤0.2	≤0.05	≤0.05

用途用法： 用作橡胶和胶乳的防老剂。对氧和热引起的老化有防止作用，对有害金属也有一定的保护效果。无污染性，可用于浅色硫化橡胶制品、食品包装用胶和医用乳胶制品。本品也用作聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚苯砜及环氧树脂等的改性单体，制造优良的工程塑料与复合材料等。还用作液晶聚合物的原料。

本品可单独使用，用量为 0.4%～0.5%，也可与其他防老剂并用。在氯化

硫冷硫化胶料中用量为0.4%～0.75%。

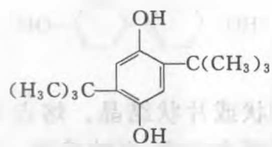
安全事项：重氮化反应使用浓硫酸、联苯胺和亚硝酸钠，操作人员应穿戴劳保用具，防止反应物料溅及皮肤。用内衬塑料袋的编织袋包装，贮存于阴凉、干燥处，按一般化学品贮运。

2.3.1.6 防老剂 Alba

商品名称：防老剂 Alba（antioxidant Alba）

化学名称：2,5-二叔丁基对苯二酚；2,5-二特丁基对苯二酚；2,5-二叔丁基氢醌（2,5-di-*tert*-butylhydroquinone；2,5-di-*tert*-butylquinol；NS-7；DTBHQ；santovar A）

分子结构：



CAS 登录号：[88-58-4]

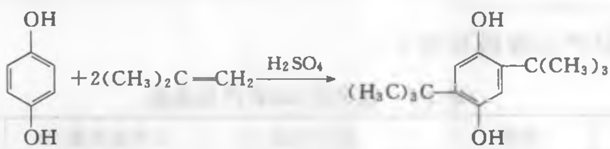
物化性质：白色或浅黄色结晶体。熔点217～219℃。相对密度1.02～1.08。溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯和二硫化碳，微溶于苯、汽油，不溶于水。

制造方法：

(1) 异丁烯的制备 异丁醇经汽化后，连续定量地通过催化剂活性氧化铝，在(380± 10)℃下进行脱水反应。生成的异丁烯气体经冷却、分水、干燥，供烷基化使用：

$$(H_3C)_2CH-CH_2-OH \xrightarrow{Al_2O_3} (H_3C)_2C=CH_2+H_2O$$

(2) 防老剂 Alba 的制备 在反应釜内加入对苯二酚和催化剂硫酸，搅拌下加热至65℃时通入异丁烯，进行烷基化反应。反应生成防老剂 Alba，经60℃热水洗涤，再用碳酸钠中和，最后再用70～80℃的水洗至中性、冷却至10～15℃结晶，离心脱水后溶于热乙醇中进行重结晶，即得成品。



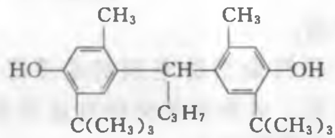
用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶及乳胶的抗氧剂。能延缓硫化橡胶及未硫化橡胶的氧化老化及紫外光老化，是一种不污染橡胶制品而且在日光照射下也不会变色的无着色性、非污染性防老剂。耐氧化方面优于通常的防老剂，也可提高橡胶制品的耐热性和耐屈挠龟裂性。有效配合量为0.5～1质量份。本品对胶黏剂的防老化效果也好。本品容易分散，对硫化没有影响。宜用于制造浅色橡胶制品、医疗用品、胶乳制品和胶黏带等，也可作为油类和合成树脂的抗氧剂。在塑料工业中可作为聚烯烃和聚甲醛的热、光稳定剂。

2.3.1.7　防老剂 BBM

商品名称： 防老剂 BBM（antioxidant BBM）

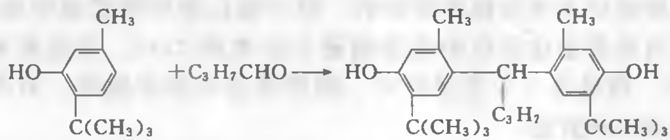
化学名称： 4,4′-丁基-双-(3-甲基-6-叔丁基苯酚)［4,4′-butyl-bis(3-methyl-6-*tert*-butyl phenol)］；4,4′-丁基-双-(6-叔丁基-3-甲酚)［4,4′-butyl-bis(6-*tert*-butyl-3-methyphenol)］；1,1-双-(4′-羟基-2′-甲基-5′-叔丁基苯基)-丁烷［1,1-bis(4′-hydroxy-2′-methyl-5′-*tert*-butyl)butane］。

分子结构：



物化性质： 白色结晶粉末。熔点 212℃。溶于丙酮、乙醇、乙醚，不溶于水。

制造方法： 由 5-甲基-2-叔丁基苯酚与丁醛缩合制得。



防老剂 BBM 产品规格见表 2-8。

表 2-8　防老剂 BBM 产品规格

外观	相对密度	熔点/℃
白色结晶粉末	1.03	208～212

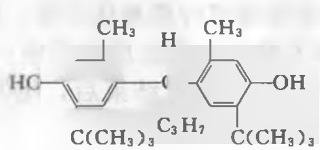
用途用法： 本品用作合成胶及天然胶的防老剂。可防护天然橡胶和合成胶的热氧老化和光、臭氧老化，使橡胶的颜色在光照下不会改变。用于白色和着色制品，用量 0.5%～5.0%。本品也用作聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈与丁二烯和苯乙烯的共聚物、聚缩醛的耐热和耐光稳定剂。可与聚酰胺、二月桂基硫代二丙酸酯、有机锡化合物、亚磷酸盐混合使用，用量 0.01%～0.5%。本品还可用作化学纤维工业的热稳定剂，用于聚酰胺纤维的用量为 0.1%～0.5%。

2.3.1.8　防老剂 W-300

商品名称： 防老剂 W-300（antioxidant W-300）

化学名称： 4,4′-丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)［4,4′-butyliolene-bis(3-methyl-6-*tert*-butyl phenol)］

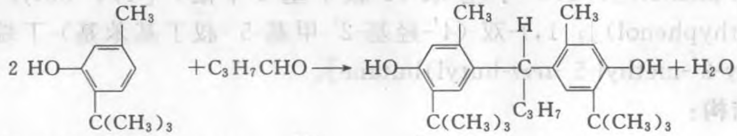
分子结构：



CAS 登录号：［85-60-9］

物化性质：白色粉末，无毒。相对密度 1.03～1.09，熔点为 208～212℃，溶于丙酮、丙醇、乙醚。

制造方法：5-甲基-2-叔丁基苯酚与油状丁醛在一定条件下缩合而得。



注：国内暂时没有本产品。

用途用法：本品为酚类非污染型防老剂的重要品种，适用于天然橡胶和丁苯、顺丁等合成橡胶及其胶乳。对热氧老化特别是高温下的热氧老化的防护效果比较显著，可用于浅色、艳色橡胶制品。

本品在胶料中易分散，溶解度大，推荐用量为 1～4 质量份。当用量为 3 质量份时，无喷霜之虑。当用于高温混炼时，无挥发及分解的危险。在天然橡胶配方中，对混炼胶硫化速率加快稍有影响，但对硫化胶物理机械性能无明显影响。可单独使用，对热氧老化的防护效能稍逊于防老剂 2246。其抗臭氧老化性能接近防老剂 2246。用量为 0.5 质量份时，能明显显示防护效果。对天候老化及日光曝晒有明显的防护效能。

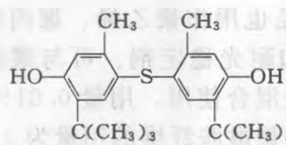
安全事项：本品无毒，但应避免粉尘吸入。贮存稳定。毒性试验 LD_{50} 为 5000mg/kg。

2.3.1.9 防老剂 300

商品名称：防老剂 300（antioxidant 300）

化学名称：4,4′-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)［4,4′-thio bis(6-teryl-butyl-3-methy-phenol)］

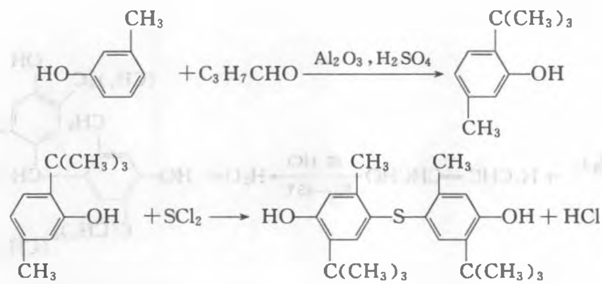
分子结构：



CAS 登录号：［96-69-5］

物化性质：白色或黄褐色粉末。熔点 161～164℃。相对密度 1.06～1.12(25℃)。溶于乙醇、苯、丙酮、乙醚、石脑油等有机溶剂，微溶于石油醚，不溶于水。本品低毒，大白鼠经口 LD_{50} 为 5000mg/kg。

制造方法：在烷基化反应釜中，加入间甲苯酚、异丁烯、无水三氧化铝和浓硫酸，搅拌下加热升温至回流温度进行烷基化反应。反应完成后，反应产物经中和、蒸馏得 3-甲基-6-叔丁基苯酚。在硫化反应釜中，加入 3-甲基-6-叔丁基苯酚与二氯化硫，于 40～45℃下反应。反应结束后，用石油醚溶解，冷却结晶，然后过滤，用水洗涤、干燥，得成品抗氧化剂 300。



防老剂 300 产品规格见表 2-9。

表 2-9　防老剂 300 产品规格

外　观	熔点/℃	灰分/%	水分/%	细度(50 目筛余物)/%
白色或淡黄色粉末	158	≤0.1	≤0.5	≤0.1

用途用法：用作橡胶及聚乙烯的抗氧剂，属硫代双酚类抗氧剂，具有抗氧效能高，耐热性和耐候性突出，与硫代酯类辅助抗氧剂 DLTDP、DSTDP 协同效果显著等特点。不污染、不变色。可直接混入橡胶，也可制成水分散体用于胶乳。适用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 等热塑性树脂和天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶等艳色橡胶制品的稳定化。直接混配到树脂或胶料中加工，通常用量为 0.25%～1%。

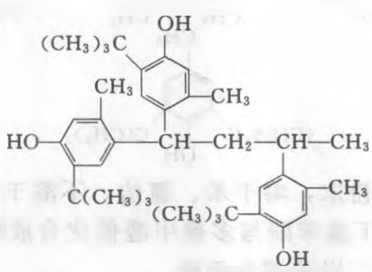
安全事项：生产中使用二氯化硫、间甲苯酚等有毒或腐蚀性原料。反应设备应密闭，车间加强通风，工作人员应穿戴劳保用具。产品采用纸桶内衬塑料袋包装。贮存在阴凉、干燥的通风处，避免潮湿、曝晒和高温。

2.3.1.10　防老剂 CA

商品名称：防老剂 CA (antioxidant CA)

化学名称：1,1,3-三(2-甲基 4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷 [1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-*tert*-butylphenol)butane]

分子结构：

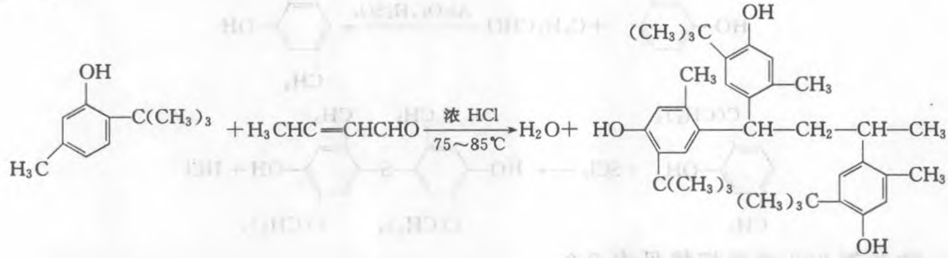


CAS 登录号：[1843-03-4]

物化性质：白色结晶粉末，溶于丙酮、乙醇、乙醚、乙酸乙酯，挥发度低，毒性较小。

制造方法：间甲酚与异丁烯烷基化得 2-叔丁基-5-甲基苯酸，再与丁烯醛缩

合而得。



用途用法：本品为酚类非污染型防老剂品种之一，主要用作聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂及尼龙6的酚类抗氧剂，对聚丙烯有特效。也可用作天然橡胶和丁苯、顺丁、丁腈等合成橡胶的防老剂。还可作丁腈等合成橡胶的稳定剂。可用于与食品接触的橡胶制品。

本品在胶料中溶解度较大，用量稍多无喷霜之虑。对热氧老化防护效果明显，对抗屈挠龟裂防护效果一般。抗臭氧老化防护效果差，稍有变色。可单独使用，如和防老剂硫二丙酸二月桂酸酯（即防老剂DLTP）并用有协同效应。

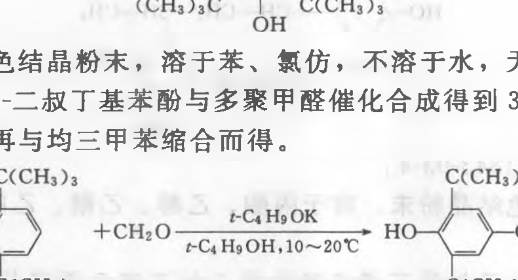
安全事项：本品分子量高，挥发性低，低毒，但应避免粉尘吸入。本品为可燃品，燃烧温度为306℃，自燃温度为400℃，且粉尘/空气混合物有爆炸危险，贮存时应予以注意。

2.3.1.11 防老剂330

商品名称：防老剂330（antioxidant 330）

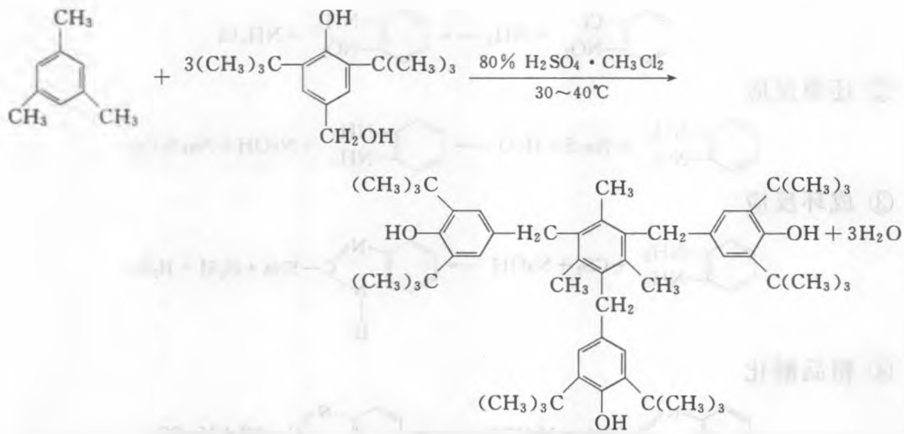
化学名称：1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯［1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene］

分子结构：



物化性质：白色结晶粉末，溶于苯、氯仿，不溶于水，无毒。

制造方法：2,6-二叔丁基苯酚与多聚甲醛催化合成得到3,5-二叔丁基羟基苄醇。在硫酸存在下再与均三甲苯缩合而得。



用途用法：本品为非污染酚类防老剂，具有高效、低挥发、加工稳定的特点，主要用作高密度聚乙烯的抗氧剂，也可用于聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲醛等聚烯烃高聚物，还可用作天然橡胶及合成橡胶的热、氧老化防护，防护效果明显。可用于浅色、艳色橡胶制品和与食品接触及医疗卫生橡胶制品，也可用作各种合成橡胶的稳定剂。

本品熔点较高，用开炼机混炼时分散困难，且溶解度低，使用量一般为 0.1%～0.5%。对聚烯烃的热氧防护作用，单独使用效果很好，如与抗氧剂 DLTP 并用，防护效果不比单用好。如用作合成橡胶的稳定剂，根据防护要求，用量在 0.05%～5%范围内。

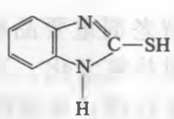
安全事项：本品熔点高，加工时应注意分散均匀。口服无毒，可用于与食品接触的制品。贮存稳定性好。

2.3.1.12　防老剂 MB

商品名称：防老剂 MB（antioxidant MB）

化学名称：2-巯基苯并咪唑（2-mercapto benzimidazole）

分子结构：

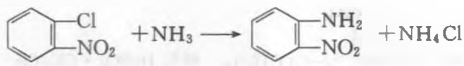


CAS 登录号：[583-39-1]

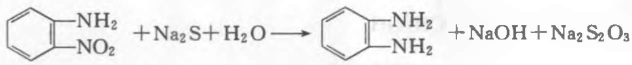
物化性质：纯品为白色或浅黄色细粉状结晶，无毒，有苦味。相对密度 1.40～1.44，可溶于乙醇、丙酮和乙酸乙酯，难溶于石油醚、二氯甲烷，不溶于四氯化碳、苯和水。

制造方法：邻硝基氯化苯与氨水在 180～185℃、2.94MPa 下进行氨化，再以硫化碱还原，再加入二硫化碳进行成环反应，所得粗品以酸、碱处理，经离心、过滤、干燥而得成品。

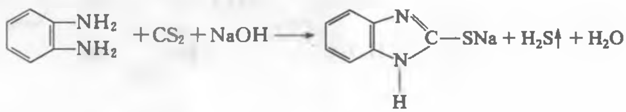
① 氨化反应



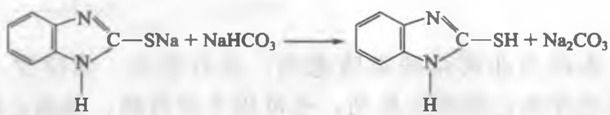
② 还原反应



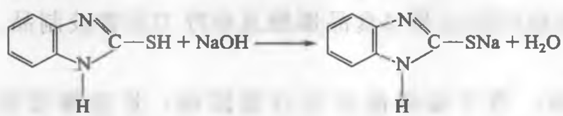
③ 成环反应



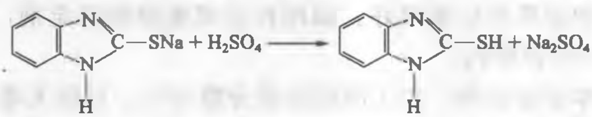
④ 粗品酸化



⑤ 精制



⑥ 酸化



防老剂 MB 产品规格见表 2-10。

表 2-10　防老剂 MB 产品规格（企业标准）

外　观	熔点/℃	水分/%	灰分/%	1600 孔/cm^2 筛余物/%
浅黄或灰白色粉末	≥285.0	≤0.5	≤0.5	≤0.5

用途用法： 本品为非污染性防老剂重要品种，可用于天然橡胶和丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶及其胶乳。对热氧老化、天候老化有较好的防护作用，能有效地抑制有害金属离子的加速老化作用，中等防护强度，是广泛用于制造透明橡胶制品、浅色、艳色、泡沫胶乳制品的有效防老剂。

本品在橡胶中易分散，但溶解度不大，当用量超过 2 质量份时会产生喷霜现象，本品可单独使用，通常采用和防老剂并用方式以增强防护效果。与防老剂 DNP、防老剂 AP 及其他非污染性防老剂并用有明显的协同效应。与防老剂丁、防老剂 4010NA、防老剂 RD 及防老剂 WA 并用，具有优良的耐热氧老化性能。与防老剂 WA、防老剂 264 及防老剂 MDP 并用，耐疲劳性能也很好。在无硫硫化及低硫高促进剂硫化体系中，具有对热蒸汽良好的防护效果，与防老剂 AP 并用效果更佳。上述硫化体系及和防老剂 AP 并用的丁腈橡胶耐油配合，制品具有

良好的耐热、耐油介质性能，本品对某些促进剂有延缓硫化的效果，也可作为延缓剂使用。本品一般用量为 1～1.5 质量份，最高用量为 3 质量份。

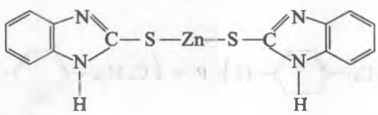
安全事项：本品对氯丁橡胶无防护作用，但能促进硫化，加快硫化起步，改善硫化橡胶的撕裂性能。本品有苦味，不适宜用于与食品接触的橡胶制品，急性经口毒性 LD_{50} 约为 400mg/kg。

2.3.1.13 防老剂 MBZ

商品名称：防老剂 MBZ (antioxidant MBZ)

化学名称：2-巯基苯并咪唑锌盐 (zinc salt of 2-mercapto benzimidazole)

分子结构：

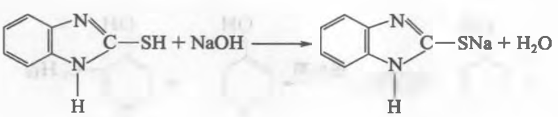


CAS 登录号：[3030-80-6]

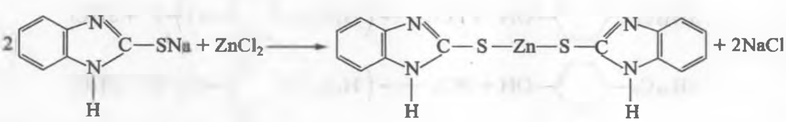
物化性质：纯品为白色粉末，无毒、无臭。有苦味，相对密度 1.63～1.64，熔点 300℃以上（同时分解）、可溶于丙酮、乙醇，不溶于苯、汽油及水。

制造方法：将防老剂 MB 与氢氧化钠配成浆状物，生成防老剂 MB 的钠盐，再与 20%的氯化锌溶液于 30℃时进行反应，反应物经离心、洗涤、干燥得防老剂 MBZ。

① 成盐



② 置换



防老剂 MBZ 产品规格见表 2-11。

表 2-11 防老剂 MBZ 产品规格（企业标准）

锌含量/%	水分/%
18～20	≤1.5

用途用法：本品为非污染型防老剂重要品种之一，在性能上和防老剂 MB 相类似，可用于天然橡胶以及丁苯、丁腈等合成橡胶，抗热老化作用明显，通常和胺类、酚类防老剂并用具有协同效应，提高耐热氧老化性能。当与促进剂 M、促进剂 DM 一起使用时，具有抑制有害金属的加速老化作用。通常用于透明橡胶制品，浅色和艳色橡胶制品。

本品在胶料中易分散，无污染，是浅色、艳色及透明橡胶制品防护助剂的最佳选择品种之一。对炼胶硫化特性的影响明显小于防老剂 MB，通常情况下，不必因使用本品而调整硫化体系。本品在天然胶乳发泡制品中可作辅助敏化剂使用，泡沫结构均匀，其效果比防老剂 MB 好。

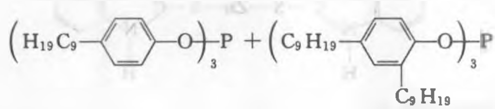
安全事项： 本品贮存稳定，有苦味，不适于作与食品接触的橡胶制品。本品尚可作为氯丁橡胶的促进剂使用。

2.3.1.14 防老剂 TNP

商品名称： 防老剂 TNP (antioxidant TNP)

化学名称： 三(壬基苯基)亚磷酸酯 [tri(nonylated phenyl)phosphite]

分子结构：

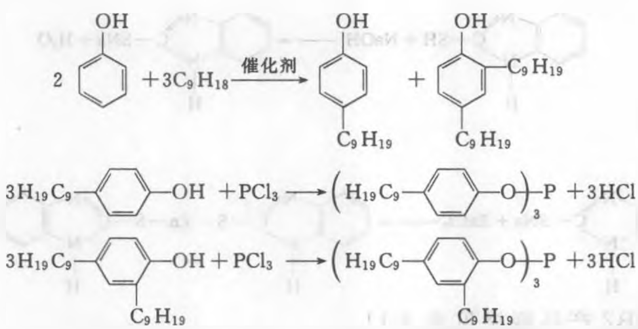


CAS 登录号： [26523-78-4]

物化性质： 琥珀色黏稠液体，无毒、无臭、无味，溶于丙酮、乙醇、苯、四氯化碳，不溶于水。

制造方法： 由混合壬基化苯酚（4-壬基苯酚与 2,4-二壬基苯酚的混合物）与三氯化磷在 130℃下进行酯化反应而得。混合壬基化苯酚可由苯酚与壬烯在强酸性的离子交换树脂催化下经烷化、过滤、真空蒸馏而制得。

反应式：



防老剂 TNP 产品规格见表 2-12。

表 2-12 防老剂 TNP 产品规格（企业标准）

密度/(g/cm³)	折射率(n_D)	黏度/mPa·s	磷含量/%
0.97～0.99	1.25～1.526	≥42.5	3.6～4.3

用途用法： 本品是天然橡胶和丁苯、丁腈、丁基等合成橡胶非污染性防老剂的重要品种，也可用作天然橡胶、合成橡胶及其胶乳的稳定剂。热氧老化防护效果明显。与酚类防老剂并用，防护效能提高。日光下不变色，适用于浅色橡胶制品及胶乳制品。

本品为黏稠液体，自动称量加料困难，更适宜于开炼机混炼。可单独使用，一般用量 0.3～1 质量份；为加强防护效能，通常和酚类防老剂并用。与防老剂丁、防老剂 4010NA、防老剂 RD 等胺类防老剂及防老剂 WA 并用，耐热防护效果很好；与防老剂 264、防老剂 MDP 及防老剂 WA 并用时，除耐热防护效果提高外，耐疲劳防护效果也很明显，耐臭氧老化防护效果一般。作为合成橡胶稳定剂，能抑制凝胶生成和黏度的上升。有利于合成橡胶的贮存及成型加工。

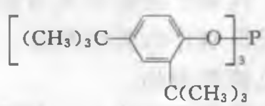
安全事项：本品贮存稳定，但需容器密闭存放，以免吸水，影响使用效果。本品为低毒或无毒防老剂，急性经口毒性 LD_{50} 为 19500mg/kg。

2.3.1.15 防老剂 168

商品名称：防老剂 168，又名防老剂 TBP（antioxidant 168，antioxidant TBP）

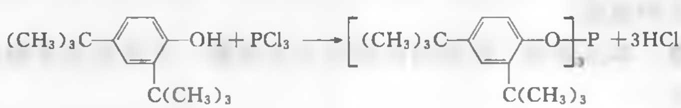
化学名称：三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯［tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphate］

分子结构：



物化性质：白色散状结晶粉末，熔点 175～178℃，易溶于苯、丙酮、石油醚，不溶于水。吸水性极小，抗水解能力强。

制造方法：2,4 二叔丁基苯酚与三氯化磷在一定条件下反应而得。



防老剂 168 产品规格见表 2-13。

表 2-13 防老剂 168 产品规格（企业标准）

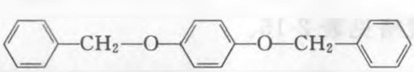
项　目	指　标	项　目	指　标
外观	白色结晶粉末	透光率(425mm)/%	≥97.0
熔点/℃	182～186	透光率(500mm)/%	≥98.0
加热减量/%	≤0.5	纯度/%	≥99.0
溶解性(室温)	10g 样品溶于 100mL 甲苯中，澄清透明	2,4-二叔丁基苯含量/%	≤0.4

2.3.1.16 防老剂 DBH

商品名称：防老剂 DBH（antioxidant DBH）

化学名称：对苯二酚二苄醚（hydroauinome dibenzyl ether）

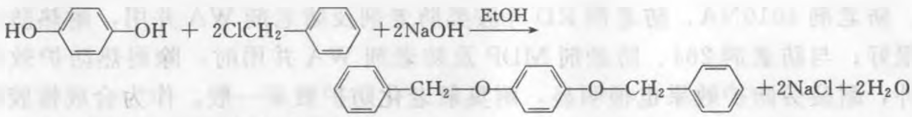
分子结构：



物化性质：纯品为银白色片状结晶，工业品为白色至土白色粉末，熔点 130℃。溶于丙酮、苯及氯苯，难溶于乙醇、汽油和水。易燃，低毒。

制造方法：将对苯二酚溶于乙醇中，加入固体氢氧化钠，在回流情况下加入

乙醇-氯化苄混合液，进行醚化反应，经冷却结晶、过滤、洗涤、干燥、粉碎即得防老剂 DBH。



防老剂 DBH 产品规格见表 2-14。

表 2-14 防老剂 DBH 产品规格（企业标准）

外观	熔点/℃	游离氯含量(Cl^-)/%	水分/%	灰分/%	100 目筛余物/%
白色至土白色粉末	≥125	≤0.03	≤1.0	≤0.5	≤0.5

用途用法：本品为非污染型多元酚衍生物防老剂品种之一。适用于天然橡胶及各种合成橡胶及其胶乳。对热、光、屈挠均有一定的防护效能。对未硫化生胶的氧化也有一定的防护效能。在碱性胶乳中具有能使胶乳不产生凝结的效果，故特别适用于天然胶乳及合成胶乳制作的胶乳制品。本品不污染，在长期日光曝晒时也不变色，特别适用于浅色橡胶制品。

本品熔点较高，在胶料中溶解度不大，一般用量为 0.5～1 质量份，用量大时会产生喷霜现象。可单独使用。但因用量高时有喷霜之虑，故也可和其他非污染型防老剂如防老剂 MB、防老剂 TNP 等并用，以提高对热氧老化、光老化、屈挠老化的防护效能。

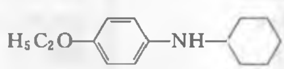
安全事项：本品易燃，贮存时应防止与火接触；不适宜用于和食品及人体接触的橡胶制品。

2.3.1.17 防老剂 CEA

商品名称：防老剂 CEA（antioxidant CEA）

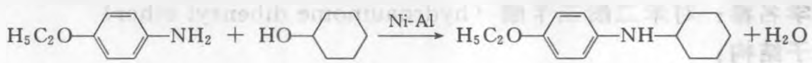
化学名称：*N*-环已基对乙氧基苯胺（*N*-cyclohexyl-*p*-ethoxyaniline）

分子结构：



物化性质：纯品为白色结晶，熔点 58.5～60.5℃，溶于溶剂汽油、乙醇、苯，不溶于水。

制造方法：对乙氧基苯胺与环己醇在催化剂（骨架镍）作用下，于 170℃时进行缩合反应，经压滤、减压蒸馏、重结晶得粗品，再经过滤、洗涤、干燥而得成品。



防老剂 CEA 产品规格见表 2-15。

表 2-15 防老剂 CEA 产品规格（企业标准）

外观	熔点/℃	挥发分/%	灰分/%
白色结晶粉末	≥56	≤2	≤0.5

用途用法：本品为引入酚类结构的胺类防老剂，兼有酚类非污染防老剂及胺类耐臭氧老化、屈挠龟裂防护作用的性能，对臭氧老化及一般热氧、屈挠龟裂均有防护效能，是天然橡胶、合成橡胶及其胶乳的有效防老剂。在胶乳制品中对热老化、蒸煮老化有很好的防护效果，对透明橡胶制品的透明度无影响。广泛用于浅色橡胶制品、透明橡胶制品及胶乳制品。

本品用量一般为 0.5～1 质量份，用量超过 1 质量份，从防护效能来看无太大的影响。对使用条件苛刻、需要长期防护的橡胶制品，用量可适当增加，但用量高时应注意喷霜的问题。必要时可考虑和其他非污染型防老剂并用，以增强防护效能。

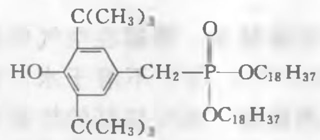
安全事项：本品污染性极小，制品在日光下曝晒无变色之虑，是浅色橡胶制品及胶乳制品首选的防老剂品种。一般用量为 1 质量份。

2.3.1.18 抗氧剂 1093

商品名称：抗氧剂 1093（antioxidant 1093）

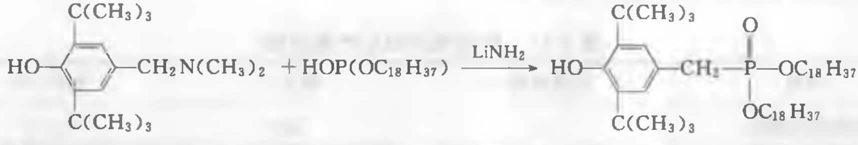
化学名称：叔丁酚苄基膦酸双十八酯（dioctadecyl-3,5-di-*t*-butyl-4-hydoxy-benzyl phosphate）；3,5-二叔丁基-4-羟基膦酸双十八酯（distearyl-3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybebzyl phosphate）；国外商品名有 Irganox 1093

结构式：



物化性质：白色结晶性粉末。熔点 54～57℃。不溶于水。23℃时的溶解度（g/100g 溶剂）：甲醇 0.5，丙醇 2.2，己烷 22.9，苯 35.6，矿物油 0.3。大白鼠经口 LD_{50} 为 5000mg/kg。

制造方法：在氨基锂存在下，亚磷酸二正十八酯与 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基二甲胺发生缩合反应，经后处理得 3,5-叔丁基-4-羟基膦酸双十八酯，即抗氧剂 1093。



在缩合反应釜中，加入亚磷酸二正十八酯和 3,5-二叔丁基-4-羧基苄基二甲胺，通入氮气驱尽反应釜内的空气，在氮气保护下搅拌加热至 60℃，形成均匀的熔体。再加入极少量的氨基锂，慢慢升高温度，大约在 80℃时开始反应放出二甲胺，于 103～108℃保持 3.5h，至二甲胺不再放出为止。反应完毕，将反应物冷却至 50℃，加入冰乙酸中和。然后，用氧饱和的硫脲对粗产品进行脱色。用甲醇洗涤除去杂质，过滤得防老剂 1093。

防老剂 1093 产品规格见表 2-16。

表 2-16 防老剂 1093 产品规格

外观	熔点/℃	水分/%
白色结晶粉末	52～57	≤6

用途用法：用作高分子材料的非污染性抗氧剂，本品属含磷的受阻酚抗氧剂，具有极好的抗着色、抗抽出及热稳定性，挥发性低，抗氧效能高，与硫代二丙酸二月桂酯和紫外线吸收剂并用有良好的协同效应，适用于聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、高冲击聚苯乙烯和合成橡胶等，一般用量为0.1%～0.5%。

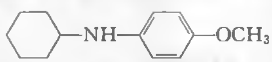
安全事项：生产设备应密闭，防止冒漏，车间内加强通风，反应放出的二甲胺应用稀盐酸吸收。操作员应穿戴劳保用品。产品密封包装，贮存于阴凉、干燥处。

2.3.1.19 防老剂 CMA

商品名称：防老剂 CMA（antioxidant CMA）

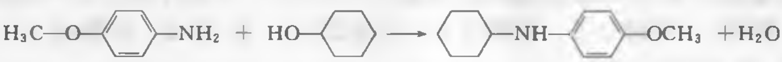
化学名称：*N*-环己基对甲氧基苯胺

分子结构：



物化性质：白色结晶。性能稳定，暴露在空气中及日光照射下颜色不变。熔点 41～42℃（盐酸盐熔点 220℃）。几乎不溶于水，溶于酸形成盐，溶于乙醇、苯及汽油。低毒，对皮肤有刺激性。具有较好的抗臭氧老化、抗辐射老化性能。

制造方法：在镍催化下，由环己醇与 4-甲氧基苯胺于 170℃缩合制得。



生产工艺：在缩合反应锅中，加入 470kg 环己醇，搅拌下加入 440kg 对甲氧基苯胺和 145kg 镍催化剂加热至 170℃缩合反应。反应完毕抽滤去渣。然后减压蒸馏得粗品。粗品用乙醇重结晶，离心，水洗，减压干燥得防老剂 CMA。

防老剂 CMA 产品规格见表 2-17。

表 2-17 防老剂 CMA 产品规格

外观	加热减量/%	凝点/℃	灰分/%
白色结晶粉末	≤1.1	≥40	≤0.6

用途用法：用作橡胶防老剂。广泛用于天然橡胶及合成橡胶等制造的各种工业橡胶制品。另外，在胶乳中对热老化和蒸煮老化有很好的防护作用，是良好的乳胶防老剂。一般用量为 1%。不污染制品，不变色，对透明度也无影响。

安全事项：生产中使用的对甲氧基苯胺高毒，空气中最高允许浓度为 0.5mg/m^3；环己醇有毒，易燃，空气中最高允许浓度 200mg/m^3。生产设备必须密闭，车间内保持良好的通风状态，操作人员应穿戴劳保用品。使用内衬塑料

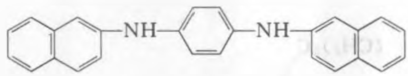
袋的铁桶包装，贮存于阴凉、干燥、通风处。注意防晒、防火、防潮。按一般化学品贮运。

2.3.1.20 防老剂 DNP

商品名称： 防老剂 DNP（antioxidant DNP），又名防老剂 DNPD（antioxidant DNPD）

化学名称： N,N'-二(β-萘基)对苯二胺（N,N'-di-β-naphthyl-para-phenylene diamane）

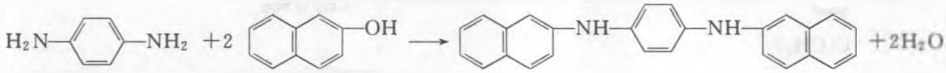
分子结构：



CAS 登录号：［74-31-7］

物化性质： 纯品为浅色亮片状结晶，相对密度 1.26，熔点不低于 235℃。易溶于热苯胺及硝基苯，可溶于热乙酸，不易溶于苯、乙酸乙酯、氯甲烷、丙酮、乙醇和乙醚，不溶于汽油、四氯化碳、碱和水。长期曝光存放颜色逐渐变为暗红色，变质后效能降低，有毒。

制造方法： 将对苯二胺与 2-萘酚于 260～265℃进行缩合，反应完毕，将物料加入乙醇中回流、结晶，再过乙醇洗涤、干燥、粉碎，即得成品。反应式如下：



防老剂 DNP 产品规格见表 2-18。

表 2-18　防老剂 DNP 产品规格（企业标准）

外观	干品初熔点/℃	灰分/%	2-萘酚含量/%	加热减量/%	1600 孔/cm² 筛余物/%
灰色粉末	≥225	≤0.5	≤0.3	≤0.5	≤0.5

用途用法： 本品为天然橡胶和各种合成橡胶及其胶乳的通用型胺类防老剂。对热氧老化、天候老化具有突出的防护效果，对有害金属铜、锰等有极佳的防护能力，用于丁苯橡胶中抗紫外光老化效果显著，氯丁橡胶胶制品可改善胶布发硬现象。对乳胶的稳定性及黏度无不良影响，可用于电线电缆、胶带、轮胎、胶乳制品、聚酰胺类轮胎帘线及其他工业橡胶制品和医疗制品。因在胺类防老剂中属污染性较轻的品种，尚可用于浅色橡胶制品。

本品在胶料中溶解度不大，一般用量超过 2 质量份时会出现喷霜现象，一般用量为 0.1～1 质量份。用于浅色制品时，遇日光或氧化剂会变红，对制品的色泽有一定影响。为充分发挥其效能，常与其他防老剂并用。与防老剂 MB 和防老剂 DOD 并用有协同效应。与防老剂 AW 和防老剂 RD 并用，耐热效果明显提高，与防老剂 124 并用特别适于泡沫胶乳制品。对噻唑类促进剂 M 或 DM 有明显的活化作用，如在该类促进剂组成的硫化体系中，可适当减小促进剂用量。

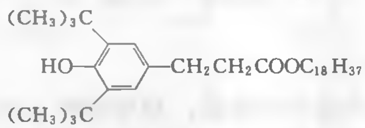
安全事项： 本品长期暴露在日光下存放，产品会变成暗红色，易变质，效能降低，因此应注意存放在干燥阴凉处。用量以 0.5～1 质量份为宜，超过 2 质量份会喷霜，本品属低毒，LD_{50} 为 4500mg/kg，不宜用于食品工业用橡胶制品。

2.3.1.21 防老剂 1076

商品名称： 防老剂 1076（antixidant 1076），又名防老剂 KY-7920（antixidant KY-7920）

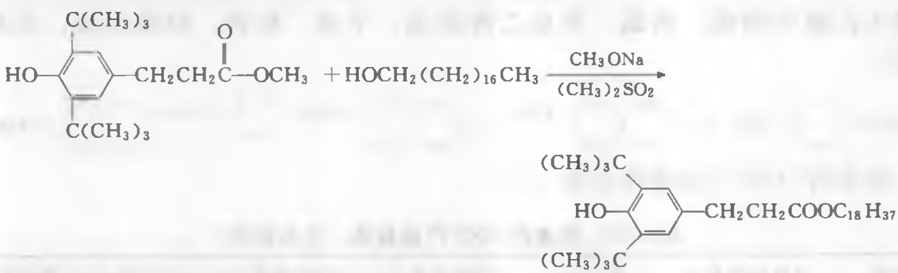
化学名称： 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯 [3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid octade-cyl ester]

分子结构：



物化性质： 白色或微黄色结晶性粉末。无臭，无味，低毒。溶于苯、环己烷、丙酮，微溶于甲醇、棉籽油，不溶于水。熔点 50～55℃。

制造方法： 3-(4-羟基-3，5-二叔丁基苯基)丙酸甲酯与硬脂醇（十八醇）在碱性条件下发生酯交换得到抗氧剂 1076，反应式如下。



防老剂 1076 产品规格见表 2-19。

表 2-19 防老剂 1076 产品规格

项目	指标	项目	指标
外观	白色结晶粉末	透光率(10g/100mL 甲苯)/%	
在甲苯中的溶解度/(10g/mL)	澄清	425mm	≥90
熔点/℃	49～52	500mm	≥95
灰分/%	≤0.1		
挥发度/%	≤0.5		

用途用法： 优良的无毒抗氧剂。广泛用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚甲醛、ABS 树脂、聚酯、合成橡胶、油脂、涂料、润滑油的受阻酚型抗氧剂。具有相容性好、抗氧效能高、不着色、不污染、耐洗涤、挥发性小、耐热、耐水抽出性等特点。一般用量为 0.1%～0.5%，与紫外线吸收剂并用有协同效应，与硫代二丙酸二月桂酯并用可进一步提高抗氧效能。

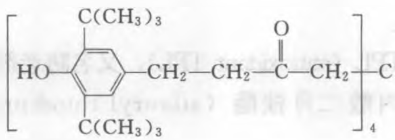
安全事项： 酯交换中有甲醇产生，设备应密闭，车间保持良好通风状态。本品无毒，贮存性能良好。采用衬塑编织袋包装。

2.3.1.22 防老剂 1010

商品名称： 防老剂 1010（antioxidant 1010）

化学名称： 四[亚甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 {tetrakis[methyl-lene-β-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionate]methane}

分子结构：



CAS 登录号： [6683-19-8]

物化性质： 白色流动性粉末。熔点 119～123℃。无臭。溶于苯、丙酮、氯仿，微溶于乙醇、甲醇、环己烷，不溶于水。不易燃。毒性极微，大白鼠经口 LD_{50}＞5g/kg。

制造方法：

(1) 催化剂三苯铝的制备 将熔融的苯酚 1.2 质量份与 0.11 质量份的铝屑、0.81 质量份的甲苯，搅拌下加热升温至 135～145℃，直到反应完全。

(2) 烷基化反应 在鼓泡塔或搅拌釜内，加入 12.8 质量份的苯酚，0.5 质量份对甲苯酚及所制备的催化剂三苯酚铝，加热升温至 130～140℃时，加入异丁烯，1.4MPa 的压力下反应 3h 以上。反应物料经水洗，使三苯酚铝水解成苯酚和氢氧化铝。静置分层，水层中含苯酚和氢氧化铝，油层常压蒸馏回收甲苯，高真空蒸馏得 2,6-二叔丁基苯酚。

(3) 加成反应 将 2,6-二叔丁基苯酚先加入搪瓷反应釜中，在氮气保护下加入 7.2 质量份的甲醇钠，在搅拌下升温至 65～75℃，加入 9.6 质量份的丙烯酸甲酯继续升温到 115～125℃，保温反应 2h。然后冷却至 80℃，加入盐酸酸化，再加入 15 质量份乙醇，加热回流 0.5h 以上。降温、静置 2h，3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸甲酯结晶析出。经吸滤，滤饼送至下步工序，滤液经蒸馏回收甲醇和乙醇。

(4) 酯交换 将制备的 3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸甲酯和 1.5 质量份的二甲基亚砜及 2.5 质量份季戊四醇加热熔化，减压蒸出全部的二甲基亚砜。以带出物料中的水分。分三次将 2.92 质量份甲醇钠加入釜内，并逐渐升温，于 135～140℃反应 2h，然后冷却至 80～90℃，用乙酸中和甲醇钠。再降温，加入石油醚，溶解反应物静置分层，油层用水洗至中性，冷冻至－5℃以下，结晶析出。经过滤后滤液循环使用，滤饼干燥后，加乙醇或乙酸乙酯加热回流溶解，趁热过滤，冷却、析出结晶、过滤、烘干，即得成品。

防老剂 1010 产品规格见表 2-20。

表 2-20 防老剂 1010 产品规格

外 观	熔点/℃	灰分/%	挥发分/%
白色粉末	118～122	≤0.1	≤0.5

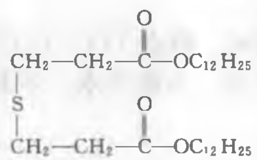
用途用法：本品是一种性能良好的抗氧剂，具有不污染、耐热、耐氧老化、耐热水萃取，不易挥发等特点。广泛用于聚氯乙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS树脂、尼龙、聚乙烯醇缩乙醛、纤维素树脂、合成橡胶和胶黏剂等，有优良的抗氧性能，特别对聚丙烯有卓越的效果，也可用于接触食品的塑料制品。本品是目前抗氧剂中性能较优良的品种之一，一般用量为 0.1～0.5 质量份。

2.3.1.23 防老剂 TPL

商品名称：防老剂 TPL (antioxidant TPL)，又名防老剂 DLTP (antioxidant DLTP)

其他名称：硫代二丙酸二月桂酯 (ailauryl thiodipropionate)

分子结构：

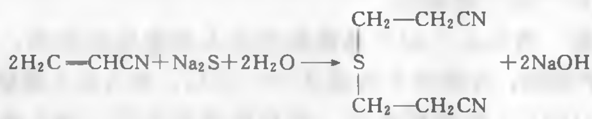


CAS 登录号：[123-28-4]

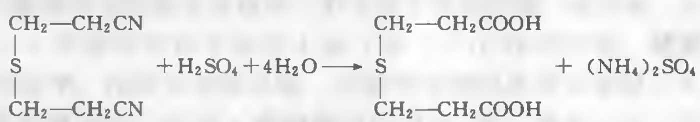
物化性质：白色絮状或片状结晶固体。熔点 38～40℃。相对密度 0.965 (20℃)。20℃时的溶解度 (g/100g)：丙酮 20，四氯化碳 100，苯 133，石油醚 40，甲醇 9.1。在 60～80℃水中的溶解度为 0.1g/100g 以下。气味小，毒性低。

制造方法：

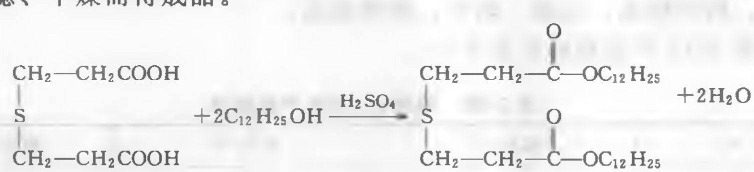
(1) 硫代二丙腈的制备　将丙烯腈加入搅拌反应器中，搅拌下缓缓加入硫化钠的水溶液，在 (20±2)℃下进行缩合反应，反应产物经水洗、分离，得硫代二丙腈。



(2) 硫代二丙酸的制备　将硫代二丙腈加入搪玻璃反应釜，搅拌下加入 55%的硫酸溶液进行水解，反应产物经过滤得硫代二丙酸。



(3) 抗氧剂 TPL 的制备　将硫代二丙酸和水加入搪玻璃反应釜，搅拌溶解后，加入月桂醇和浓硫酸，搅拌下进行酯化反应，得粗品抗氧剂 TPL 酯化反应在负压下操作，脱除反应生成的水。反应产物经丙酮溶解、碳酸钠中和、压滤、结晶、过滤、干燥而得成品。



防老剂 TPL 产品规格见表 2-21。

表 2-21 防老剂 TPL 产品规格

外观	熔点/℃	酸值/(mg KOH/g)	皂化值/(mg KOH/g)
白色片状结晶粉末	≥34	≤1	≥208

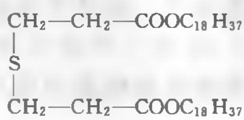
用途用法： 本品为优良的辅助抗氧剂，具有分解氢过氧化物产生稳定结构阻止氧化的作用。本品广泛用作聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、ABS 树脂等的抗氧剂、稳定剂，也可用于天然橡胶和合成橡胶。与酚类抗氧剂并用可产生协同效应，有优良的抗屈挠龟裂性。因具有不着色和非污染性，所以适用于白色或艳色制品。本品用作聚丙烯加工时的热稳定剂特别有效。本品也常用作油脂、肥皂、润滑油和润滑脂的抗氧化剂，并常与烷基酚类防老剂或紫外线吸收剂配合使用。由于本品毒性低，可用于制造包装薄膜。

2.3.1.24 防老剂 DSTP

商品名称： 防老剂 DSTP (antioxidant DSTP)

化学名称： 硫代二丙酸双十八酯；硫代二丙酸双硬脂醇酯 (distearyl β,β'-thiodipropionate；antiox；PS 812)。

分子结构：

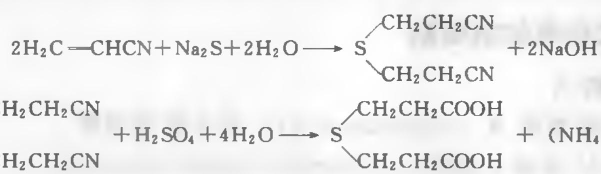


CAS 登录号： [693-36-7]

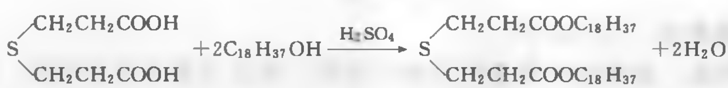
物化性质： 白色结晶粉末。熔点 63～69℃。溶于苯、氯仿、二硫化碳和四氯化碳，难溶于二甲基甲酰胺和甲苯，不溶于丙酮、乙醇和水。

制造方法：

(1) 硫代二丙酸的制备 由丙烯腈和硫化钠水溶液在 (20±2)℃下进行缩合反应，产物经水洗，分离，再用 55%的硫酸水解，得到硫代二丙酸。



(2) 抗氧剂 DSTP 的制备 得到的硫代二丙酸经过滤后溶解在水中，在浓硫酸存在下，与十八烷醇进行酯化反应，制得粗品抗氧剂 DSTP。酯化反应在减压下进行。反应产物经丙酮溶解、碳酸钠中和、压滤、结晶、过滤、干燥而得成品。



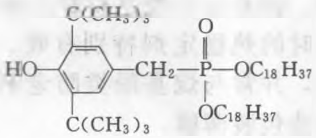
用途用法： 本品用作橡胶、肥皂、油脂、润滑油、润滑脂和聚烯烃等的抗氧剂。本品作为辅助抗氧剂与酚类防老剂（如抗氧剂 1010、1076、CA 等）并用，

其抗氧老化效力优于硫代二丙酸二月桂酯。本品不着色、不污染，故用于白色和艳色制品一般用量为 0.1～1 质量份。

2.3.1.25 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸双十八酯

化学名称：3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸双十八酯（di-*n*-octadecyl 3,5-di-*tert*-dutyl-4-hydroxybenzyl phosphate; distearyl 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl phosphate; irganox 1093)。

分子结构：



CAS 登录号：[3135-18-0]

物化性质：白色结晶粉末。熔点 52～57℃。23℃时的溶解度（g/100g 溶剂)：甲醇 0.5，丙酮 2.2，乙烷 22.9，苯 35.6，矿物油 0.3，棉籽油 0.3。不溶于水。

制造方法：将亚磷酸二正十八酯和 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基二甲胺加入反应釜中，在氮气保护下搅拌加热至 60℃，使反应体系成为均匀的溶体。再加入极少量的氨基锂为催化剂，在搅拌下，慢慢升高温度，大约在 80℃时开始放出二甲胺，于 103～108℃保持 3.5h 至二甲胺不再放出为止。将反应物冷却至 50℃，加入冰乙酸中和。然后用饱和的硫脲对粗产品进行脱色。用甲醇洗去杂质，即得成品。

用途用法：本品为非污染性抗氧剂。挥发性低，抗氧效能高。与硫代二丙酸二月桂酯和紫外线吸收剂并用有良好的协同效应。适用于聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚酰胺、高抗冲聚苯乙烯和合成橡胶等。一般用量为 0.1%～0.5%。本品属含磷的受阻酚抗氧剂，具有极好的抗着色、抗抽出及热稳定性。含本品 0.2%的聚丙烯试片，140℃老化的脆化时间为 1066～1079h。

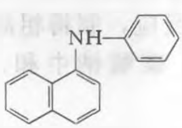
2.3.2 污染和变色的抗氧剂

2.3.2.1 防老剂 A

商品名称：防老剂 A（antioxidant A)，又名防老剂甲

化学名称：*N*-苯基-*α*-萘胺（*N*-phenyl-*α*-naphthylamine)

分子结构：

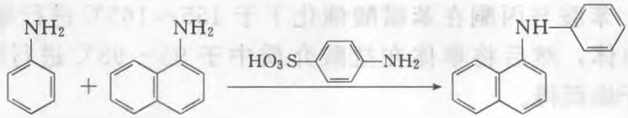


CAS 登录号：[90-30-2]

物化性质：黄褐色至紫色结晶块状物质，纯品为无色片状结晶。因含有少量甲萘胺及苯胺，有毒性。相对密度 116～1.17。熔点 62.0℃，沸点 335℃，闪点 188℃，易溶于丙酮、苯、乙醇、四氯化碳、氯仿，可溶于汽油，不溶于水。暴

露于日光及空气中渐变紫色，易燃。

制造方法： 1-萘胺与苯胺在对氨基苯磺酸催化下，于 250℃进行缩合，再经分馏精制而得。



防老剂 A 产品规格见表 2-22。

表 2-22　防老剂 A 产品规格（HG 2-468-6）

外观	水分/%	灰分/%	凝固点/%	游离胺(以苯胺计)/%	机械杂质/%
黄色至紫红色片状	≤0.2	≤0.2	≥53.0	≤0.2	≤0.1

用途用法： 本品是天然橡胶、合成橡胶、再生橡胶用通用型防老剂。对热氧、屈挠、天候、疲劳老化等有良好的防护作用。在氯丁橡胶中除了对热氧老化、屈挠老化具有防护作用外，对臭氧老化也有一定的防护作用。对有害金属（如铜害）具有抑制作用。对有规立构的异戊二烯橡胶，防护效果比防老剂丁好。

本品常用作轮胎、胶管、胶带、胶鞋、胶布制品以及其他多种深色工业橡胶制品的防老剂。本品也可用作丁苯橡胶的稳定剂。

本品在橡胶混炼过程中易分散，在胶料中溶解度比防老剂丁要大，一般用量为 1～2 质量份，用量达 3～4 质量份也无喷霜之虑。为强化防护效果，最高用量可达 5 质量份。根据橡胶制品的使用要求，可单独使用，也可和其他防老剂并用。在轮胎及其他承受屈挠疲劳的橡胶制品中，常和防老剂 4010、4010NA 及防老剂 H 并用。

本品在使用时，对橡胶胶料的加工特性及硫化胶的物理机械性能无明显影响，因此，不必考虑用量多少对橡胶配方加以调整。

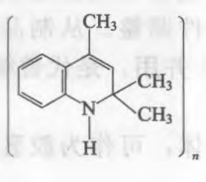
安全事项： 本品遇光会变色，在日光下浅色胶料会变成深褐色，不适于浅色橡胶制品使用。LD_{50}（大鼠，经口）为 1625mg/kg。在工业应用中有几例关于对皮肤刺激的报告。本品含有痕量的 β-萘胺。

2.3.2.2　防老剂 RD

商品名称： 防老剂 RD（antioxidant RD）

化学名称： 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉[polymerized-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline]

分子结构：

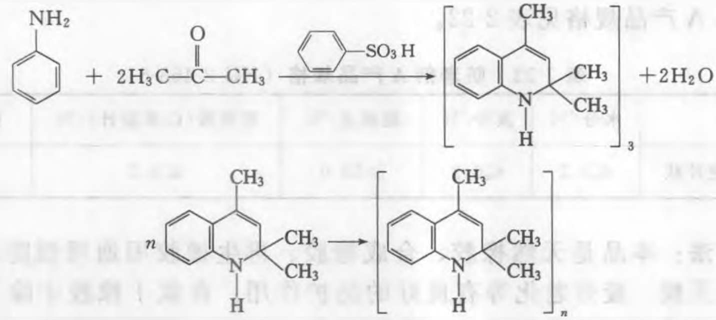


（n=2～4）

CAS 登录号：[26780-96-1]

物化性质：纯品为琥珀色至灰白色粉末，无毒。软化点在 74℃以上，相对密度 1.05，能溶于苯、氯仿、二硫化碳及丙酮，微溶于石油烃，不溶于水，可燃。

制造方法：苯胺与丙酮在苯磺酸催化下于 155～165℃进行缩合，再进行减压蒸馏，收集单体，然后将单体在盐酸介质中于 95～98℃进行聚合，经中和、过滤、洗涤、干燥而得。



防老剂 RD 产品规格见表 2-23。

表 2-23　防老剂 RD 产品规格（企业标准）

项目	优级品	一级品	项目	优级品	一级品
外观	琥珀色至棕色片状物		灰分/%	≤0.3	≤0.5
软化点/%	80～110	80～110	加热减量/%	≤0.3	≤0.5

用途用法：本品是橡胶工业中抗热氧老化性能特别优秀的一类通用型胺类防老剂。适用于天然橡胶和除氯丁橡胶之外的其他合成橡胶。本品对屈挠疲劳及臭氧老化的防护效果不明显，因此，特别适用于对以热氧老化为主要老化特征的一类橡胶制品。不适于单独采用防护屈挠疲劳和臭氧老化的橡胶制品，但可和其他抗屈挠疲劳及臭氧老化性能优异的防老剂并用，广泛用于各种轮胎、胶管、胶带、胶鞋、胶布制品及其他一般工业橡胶制品，也可用于乳胶制品。

本品也可用作异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶的稳定剂。本品对有害金属有抑制作用，和常用的抗铜活性防老剂 DNP 比较，其变色及着色作用低。

本品用量 0.2～7 质量份均可，一般用量为 0.5～3 质量份。在胶料中溶解度大，用量大也无喷霜之虑；用量小也能显示一定的防护效能。根据本品的特点，可单独用于抗热氧老化性能苛刻的一类橡胶制品，且根据抗热氧老化的苛刻程度，调整防老剂 RD 的使用量。与防老剂 MB 并用防护效果更佳。在动态条件下使用的橡胶制品如轮胎和输送带等，通常采用防老剂 RD 和防老剂 4010NA 或 4020 并用体系，用量比可根据使用条件调整。从制品的使用性能和价格综合考虑，防老剂 RD 和少量防老剂 4010NA 并用，是代替综合性能优越的防老剂丁的最佳选择。

本品配置成 40%～50%的水分散体，可作为胶乳制品的耐热氧老化的防老

剂使用；在允许有轻度变色的胶乳制品中，用量可达2质量份。本品和SP等酚类防老剂并用，并用比RD/SP为1/2时，可得最佳防护及保色作用。

本品也可作氯丁橡胶的交联剂使用，用量0.5%～3%，在150～200℃条件下完成交联反应。

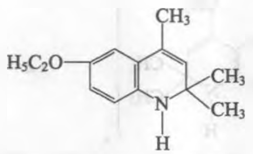
安全事项： 根据工业上多年经验，无论是处理或使用，本品均无毒害危险。本品为非易燃品，无需特别的预防措施，也无特殊的贮存要求，贮存期一般为2年。LD_{50}（大鼠，经口）为2250mg/kg。

2.3.2.3　防老剂AW

商品名称： 防老剂AW（antioxidant AW）

化学名称： 6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline）

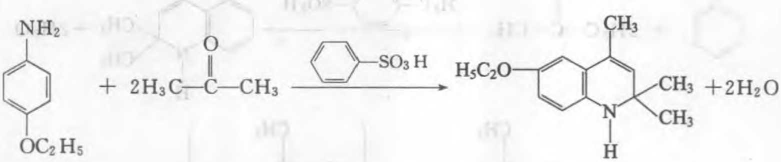
分子结构：



CAS登录号： [95-31-8]

物化性质： 纯品为浅褐色黏稠液体，无毒。相对密度1.031(25℃)，沸点169℃(1.5kPa)，折射率1.569～1.671(25℃)。能溶于苯、丙酮、二氯乙烷、四氯化碳、汽油，不溶于水。

制造方法： 对氨基苯乙醚在苯磺酸催化下于155～165℃进行缩合，经蒸馏而得。



防老剂AW产品规格见表2-24。

表2-24　防老剂AW产品规格（企业标准）

外　　观	挥发分/%	灰分/%	苯不溶物
褐色黏稠状液体	≤0.1	≤0.1	痕迹

用途用法： 本品对臭氧老化有较好的防护作用，对热氧、天候老化也有明显的防护作用。适用于天然橡胶和各种合成橡胶。

本品主要用于轮胎、胶鞋、电线电缆及其他工业橡胶制品。也可用作丁苯、顺丁、异戊橡胶的稳定剂。

本品在胶料中的溶解度较大，一般用量为1～2质量份，最高用量可达6质

量份，且无喷霜之虑。可单独使用，也可以和其他防老剂并用。与防老剂 H、4010NA、防老剂丁及石蜡并用，可以大大增强防护效果，特别是增强制品防护臭氧老化的能力。

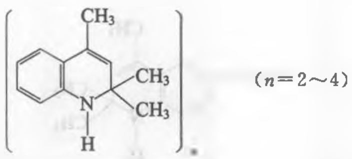
安全事项：本品有污染性，在日光下曝晒会使制品变色，不适于浅色橡胶制品使用；本品对胶料的硫化特性有一定的影响，当用量达 3～4 质量份时，对胶料有明显的促进硫化作用，要相应调整胶料的硫化体系。LD_{50}（大鼠，经口）为 4400mg/kg，属无毒或视为无毒。

2.3.2.4 防老剂 FR

商品名称：防老剂 FR（antioxidant FR）

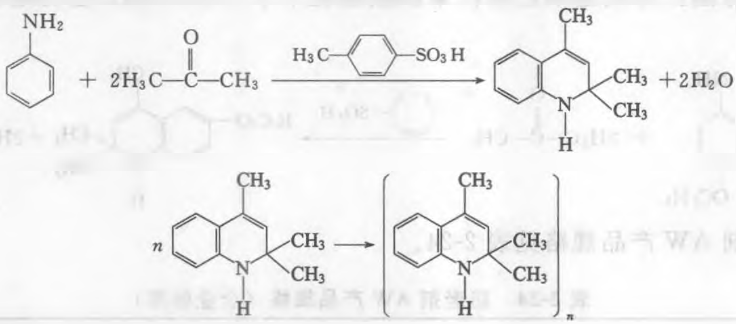
化学名称：2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉（polymerized-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline）

分子结构：



物化性质：淡褐色粒状，熔点 65～85℃，可溶于丙酮、甲苯、三氯甲烷、二硫化碳，微溶于石油烃，不溶于水。

制造方法：苯胺与丙酮在对甲苯磺酸催化下于 155～165℃进行缩合，再进行减压蒸馏，收集单体，然后将单体在盐酸介质中于 95～98℃进行聚合，经中和、过滤、洗涤、干燥而得。



防老剂 FR 海外产品规格见表 2-25。

表 2-25 防老剂 FR 海外产品规格

商品名	公司	外观	熔点/℃	加热减量/%	灰分/%
Antigene FR	佳友(日本)	淡褐色粒状	65～85	<0.5	<0.5

该产品国内目前有南京化工厂、兰化有机厂、山东橡胶助剂厂在研制。主要控制标准为：伯胺含量<1%；二聚体含量>35%；三聚体含量>25%；四聚体含量>15%。

用途用法：本品是防老剂 RD 的同系列产品，其中 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉二聚体的含量比防老剂 RD 高 1 倍以上。本品除保持防老剂 RD 抗热氧老化性能优异的特点外，耐热、耐屈挠龟裂性能有明显改善。耐屈挠性能的改善，拓宽了本品的使用范围。可用于各种动态条件下使用的橡胶制品。本品适用于天然橡胶和除氯丁橡胶之外的各种合成橡胶。广泛用于各种轮胎、力车胎、胶布制品、胶管、胶带、胶鞋及其他一般工业橡胶制品。

本品可单独使用，也可和其他防老剂并用。单独使用可直接用于对动态使用条件苛刻的轮胎、输送带等橡胶制品。与防老剂 RD 相比，在胶料中溶解度大，一般用量 0.2～3 质量份均可，用量大时无喷霜之虑，最高用量可达 7 质量份。由于原始胺含量低，碱性小，对胶料硫化特性的影响较防老剂 RD 小，在使用不溶性硫黄的场合，对不溶性硫黄的返原无影响。本品也可和对苯二胺类防老剂如防老剂 4010NA、4020 等并用，抗屈挠龟裂性能更优越。

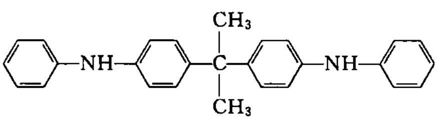
安全事项：本品原始胺含量低，碱性小，对胶料硫化特性基本无影响，用量大时无需调整硫化体系；杂质含量低，属低毒或无毒产品。本品为非易燃品，无需特殊预防措施，贮存期一般为 2 年。

2.3.2.5 防老剂 AM

商品名称：防老剂 AM（antioxidant AM）

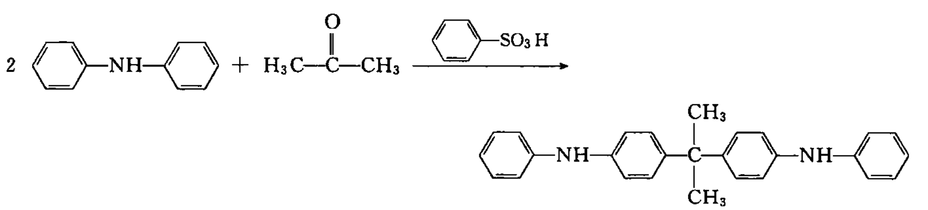
化学名称：丙酮与二苯胺低温缩合物（low temperature reaction product of acetone and diphenylamine）

分子结构：



物化性质：浅黄色至深褐色树脂状粉末，相对密度 1.13，熔点 85～95℃，溶于丙酮、苯、氯仿、二氯乙烷，微溶于乙醇和汽油，不溶于水，贮存稳定。

制造方法：丙酮与二苯胺在苯磺酸催化及在低于 200℃下进行缩合反应，经蒸馏精制而得。



防老剂 AM 海外产品规格见表 2-26。

表 2-26　防老剂 AM 海外产品规格

商品名	公司	外观	密度/(g/cm³)	软化点/℃
Aminox	Uniroyal(美国)	浅棕色片状	1.15	85～90
Accinox B	I. C. I(英国)	暗棕色条状树脂	1.14	76～90

用途用法：本品为天然橡胶及丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶用通用型防老剂，在炭黑硫化胶中具有较好的抗热性能，对臭氧老化、天候老化及屈挠疲劳老化也有一定的防护作用。适用于在动态条件下使用的橡胶制品。本品对胶料的电性能影响不大，耐热性能好，故适用于对电性能有严格要求的电线电缆胶料。

本品可用于耐热橡胶制品，也可用作轮胎、胶鞋、内胎等制品。本品易分散，在胶料中溶解度较大，无论混炼胶或硫化胶均不容易喷霜，通常用量为 0.5～2 质量份，使用 1.0 质量份就能显示较好的防护效能。本品对胶料的硫化特性有一定的影响，用量超过 3 质量份时，对胶料的焦烧和硫化速率就有明显的影响，应考虑是否减少硫化体系的用量。本品与防老剂 H 及防老剂丁并用效果更好；与防老剂 4010NA、石蜡并用，用于强化制品对臭氧老化的防护，显示出优良的抗动态疲劳的性能。

本品对硫化胶有变色污染作用，浅色橡胶制品中应限量使用。

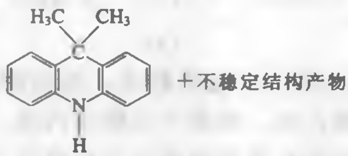
安全事项：本品属污染型防老剂，在日光曝晒下会变色，一般只限用于黑色或深色橡胶制品。贮存稳定性好，无需特殊贮存措施。本品毒性属低毒，大鼠急性经口毒性 LD_{50} 为 2270mg/kg，与防老剂 BLE 相当。

2.3.2.6 防老剂 BLE

商品名称：防老剂 BLE (antioxidant BLE)

化学名称：丙酮与二苯胺高温缩合物 (high temperature reaction product of diphenylamine and acetone)

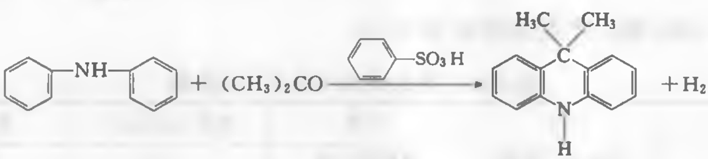
分子结构：



CAS 登录号：[68412-48-6]

物化性质：深褐色黏稠液体，无毒。相对密度 1.09，易溶于丙酮、苯、氯仿、二硫化碳、乙醇，微溶于汽油，不溶于水。

制造方法：二苯胺与丙酮在苯磺酸催化下于 240～250℃进行缩合反应，反应后蒸出过量的丙酮，即得成品 BLE；若在成品 BLE 中加入轻质碳酸钙，则为 BLE-C（内含 33%BLE）；若加入白炭黑，则为 BLE-W（内含 67%BLE）。



防老剂 BLE 产品规格见表 2-27。

表 2-27 防老剂 BLE 产品规格（HG2-1483-83）

外观	黏度(30℃)/Pa·s	密度/(g/cm³)	水分/%	挥发分/%
深褐色黏稠液体	5	1.08～1.12	≤3	≤4

用途用法：天然橡胶及丁苯、丁腈、氯丁、顺丁等合成橡胶及其胶乳用通用型防老剂。对热、氧、屈挠疲劳有优良的防护作用，对臭氧老化及天候老化也有一定的防护作用。也可用作丁苯、丁基等合成橡胶的稳定剂。对橡胶胶料与金属帘线及其他骨架材料的黏着有一定的增进作用。

本品广泛用作轮胎胎面、胎侧及内胎，也可用于胶带、胶管及其他一般工业橡胶制品。

本品在胶料中易分散，溶解度大，用量大时也无喷霜之虑。对混料胶的流动性有所改善，对硫化特性影响甚微，不会因用量大小而调整硫化体系。本品因是黏稠液体，在自动称量进料时很不方便，但可用对胶料硫化特性无影响的无机填充剂与之混合均匀，如能加工成粒状则更为理想。使用时注意本品的实际含量。在橡胶制品中一般用量为 1～2 质量份，最高用量可达 4 质量份。因硫化胶屈挠疲劳时生热低，可用作轮胎胎肩部位的防护。用作丁苯、丁基橡胶稳定剂时，一般用量为 2 质量份。

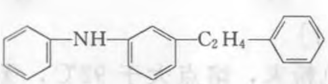
安全事项：本品为污染性防老剂，因迁移或接触对浅色制品有污染作用，故不适用于白色或艳色橡胶。急性经口毒性为 2270mg/kg。

2.3.2.7 防老剂 DFC-34

商品名称：防老剂 DFC-34（antioxidant DFC-34）

化学名称：苯乙烯化二苯胺（mixture of styrenated di-phenylamine）

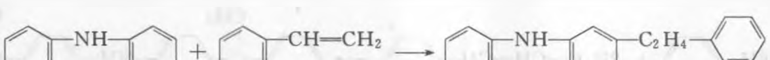
分子结构：



CAS 登录号：[75422-59-2]

物化性质：该产品为混合物，以苯乙基二苯胺为主，浅褐色粉末。

制造方法：二苯胺与苯乙烯在催化剂（如活性白土）作用下，于 204℃进行反应，反应产物滤去催化剂后经蒸馏，再与轻质碳酸钙搅拌混合而得产品。



防老剂 DFC-34 产品规格见表 2-28。

表 2-28 防老剂 DFC-34 产品规格（企业标准）

外观	主成分/%	表观密度/(g/cm³)	加热减量/%	细度
浅褐色粉末	≥34	0.64	≤0.6	全部通过 15 目筛

用途用法：本品是胺类防老剂系列中低污染、价格低廉的通用型防老剂，对热氧老化、臭氧老化以及动态疲劳均有良好的防护作用；对变价金属也有抑制作用。只是抗日光老化性能欠佳。适用于天然橡胶以及丁苯、丁腈、异戊、氯丁等多种合成橡胶。没有无机填料作载体的红褐色黏稠液体，其30%的水乳液常用作各种合成橡胶的稳定剂。可用于轮胎胎体、胶带和其他一般工业橡胶制品。

本品一般用量为1.5～4.5质量份。实际防老剂含量为0.5～1.5质量份。用量大小对混炼胶焦烧性能及硫化特性有明显影响，随着用量的增加，焦烧时间缩短。硫化橡胶的定伸应力和硬度增高，扯断伸长率下降。本品可单独使用，也可和其他防老剂并用。若要强化抗热氧老化性能，可采用和防老剂RD并用；若强化抗臭氧老化和抗屈挠龟裂性能，可采用和防老剂40101NA、4020并用。考虑本品抗日光曝晒性能欠佳的特点，对光照下使用橡胶制品应避免使用。

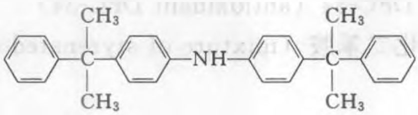
安全事项：本品用量高时，注意是否调整硫化体系。本品属无毒或低毒防老剂。贮存无特殊要求。试验小鼠 LD_{50} 为10000mg/kg，按美国环境保护局规定，为低毒性。

2.3.2.8 防老剂 KY-405

商品名称：防老剂 KY-405（antioxidant KY-405）

化学名称：4,4′-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺［4,4′-bis(α,α-dimethyl benzyl)-diphenylamine］

分子结构：

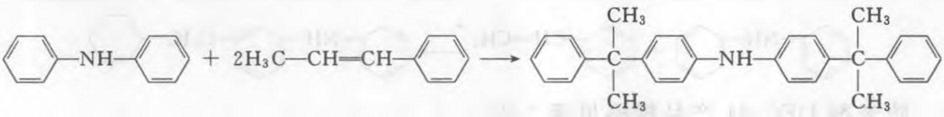


CAS 登录号：［122-39-4］

物化性质：本品为白色粉末，熔点大于92℃，无毒。溶于丙酮、氯仿、苯、环己烷，微溶于水、乙醇。

制造方法：二苯胺与α-甲基苯乙烯在催化剂（如活性白土）作用下，于105～135℃进行反应，经过滤、蒸馏而得。

反应式：



防老剂 KY-405 产品规格见表 2-29。

表 2-29 防老剂 KY-405 产品规格（企业标准）

熔点/℃	热分解温度/℃	加热减量/%	灰分/%	100目筛余物/%
≥90	272	≤0.1	≤0.08	0

用途用法： 本品为非污染型的二苯胺类防老剂中的重要品种。可用于天然橡胶和丁苯、丁腈、异戊、氯丁、丁基等合成橡胶，对热、氧、光、臭氧及动态疲劳均有一定的防护作用。与含硫抗氧剂有协同效应。适用于浅色和艳色橡胶制品。无毒，可用于食品工业。也可用于黑色橡胶制品，在炭黑胶料中具有优良的抗热氧老化特性。

本品还可用于塑料制品，作为聚烯烃、聚氨酯泡沫、橡塑电线电缆、食品包装材料的有效抗氧剂。

本品属非污染型防老剂，在一般橡塑制品中的用量为 1～3 质量份。在胶料中易分散，对胶料的硫化特性无明显影响。与含硫防老剂如硫代二丙酸二烷酯等并用有良好的协同效应。在天然橡胶鞋围条实用配方中，本品用量为 1.5 质量份时具有最佳的抗屈挠龟裂性能；用量为 2.5 质量份时屈挠龟裂性能下降；用量为 1.5 质量份时，其屈挠龟裂性能稍次于防老剂丁，比防老剂 SP 及防老剂 MB 要好；热氧老化、天候老化性能则优于防老剂丁和防老剂 MB 及防老剂 SP。

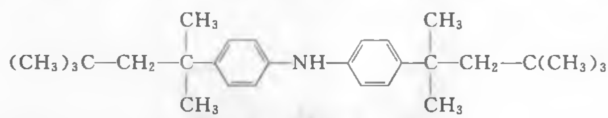
安全事项： 本品虽为非污染型防老剂，但在日光曝晒条件下会微微变色，不如防老剂 MB 和防老剂 SP，且不会发生迁移性污染。

2.3.2.9　防老剂 ODA

商品名称： 防老剂 ODA（antioxidant ODA）

化学名称： 辛基化二苯胺（octylated diphenylamine）

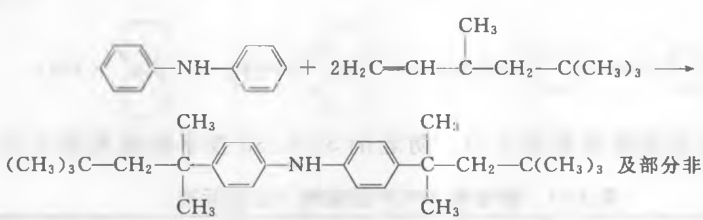
分子结构：



物化性质： 浅棕色或灰色颗粒，相对密度 0.98～1.12，熔点 85～90℃，溶于苯、二氯乙烷、二硫化碳、乙醇、丙酮和汽油，不溶于水。

制造方法： 二苯胺与二异丁烯在催化剂（如三氯化铝）作用下，于 110～130℃进行反应，经蒸馏提纯而得。

反应式：



及部分非对位产品

防老剂 ODA 产品规格见表 2-30。

表 2-30　防老剂 ODA 产品规格（企业标准）

灼热余量/%	加热减量/%
≤0.5	≤1.3

用途用法： 本品为二苯胺类防老剂中具有实际使用价值的通用型重要品种。适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶的老化防护作用。对热氧老化、屈挠裂口均有一定的防护作用。其抗屈挠龟裂性能较本系列一烷氧基二苯胺和二烷氧基二苯胺稍差。对变价金属也有一定的钝化作用。在氯丁橡胶中有明显的抗热脆性作用，并增强抗臭氧老化防护能力。

通常用于制造电线电缆、胶板、胶鞋及海绵橡胶制品。

本品易分散，在胶料中的溶解度中等，用量为 2 质量份时无喷霜之虑，一般用量为 0.5～2 质量份。通常和防老剂 H、防老剂 BLE 制成混合物使用，以进一步提高对屈挠龟裂的防护性能。本品污染性、迁移性较其他胺类防老剂轻，故可适用于一般浅色、艳色橡胶制品。

本品能降低氯丁橡胶胶料的门尼黏度，延长焦烧时间，提高胶料的耐热老化性能，增加操作安全性和贮存稳定性，是氯丁橡胶首选的防老剂品种之一。用量在 3 质量份以下为佳。

安全事项： 本品污染性小，性能一般，因此仅适用于一般橡胶制品。对于像轮胎一类的动态疲劳性能苛刻的橡胶制品，不能作为主防老剂使用。

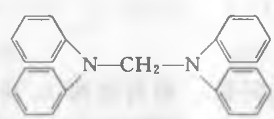
本品毒性小，属低毒防老剂。

2.3.2.10 防老剂 350

商品名称： 防老剂 350（antioxidant 350）

化学名称： *N*,*N*,*N*′,*N*′-四苯基二氨基甲烷（*N*,*N*,*N*′,*N*′-tetraphenyl diaminomethane）

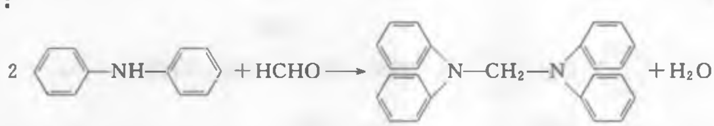
分子结构：



物化性质： 纯品为白色固体粉末，无毒，无刺激性，为非污染性物质。

制造方法： 因该合成反应忌氧，所以二苯胺与甲醇在氮气保护下于 120～140℃进行缩合。因产品熔点低，呈沥青状，可在产品中加入以便于使用。

反应式：



防老剂 350 产品规格见表 2-31。防老剂 350C-35 技术标准见表 2-32。

表 2-31 防老剂 350 产品规格（企业标准）

外观	熔点/℃	密度(25℃)/(g/cm³)	灰分(800℃)/%
红褐色固体	26～36	1.104～1.106	≤0.55

表 2-32 防老剂 350C-35（含轻质碳酸钙）技术指标（企业标准）

外 观	主成分含量/%	加减热量/%
浅粉红色或灰白色粉末	≥35	≤0.6

用途用法： 本品为污染性低的胺类通用型防老剂。具有和防老剂 A、防老剂 D、非污染性防老剂 SP 及防老剂 2246 相近的抗热氧老化性能，以及和防老剂 4010NA、防老剂 2246 相近的抗屈挠龟裂性能。适用于天然橡胶和丁苯、顺丁、氯丁、丁腈等合成橡胶。可用于制造农用轮胎、轻卡轮胎、胶带、胶鞋及其他一般工业橡胶制品，也适用于制造浅色、艳色橡胶制品。

本品可单独使用，也可和其他防老剂并用。单用量以 1.0～1.5 质量份为好。对混炼胶的硫化特性及硫化胶的物理机械性能无不利影响。用量为 1.5 质量份时无喷霜之虑，超过 1.5 质量份时防护效果无明显增强。与其他胺类防老剂及酚类防老剂并用，防护效果更好。可用于取代防老剂甲和防老剂丁使用。由于成本低，对降低橡胶制品的胶料成本有良好效果。

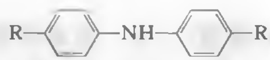
安全事项： 本品属污染性低的胺类防老剂，但加入本品的橡胶制品在日光照射下会出现轻微棕红色颜色变化，故不适于用来制造对颜色要求苛刻的一类艳色橡胶制品。另外，用量超过 2 质量份时，硫化胶物理机械性能稍有下降，故用量不宜过高。

2.3.2.11　防老剂 WH-02（HS-911）

商品名称： 防老剂 WH-02（antioxidant WH-02）

化学名称： 混合二芳烃化二苯胺/惰性载体（mixed diary diphenylamine/inert carrier）

分子结构：

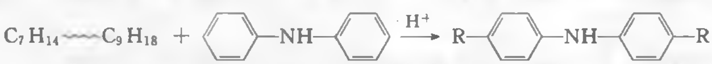


$R=C_7\sim C_9$ 烃基

物化性质： 灰白色粉末或颗粒，主成分为烷基化二苯胺衍生物，溶于苯、丙酮等有机溶剂，不溶于水。

制造方法： 在催化剂存在下，二苯胺与芳烯烃进行烃化反应，经蒸馏得棕色流动液体，再经惰性载体轻质碳酸钙或白炭黑吸附，粉碎过筛即得产品。

反应式：



$R=C_7\sim C_9$ 烷基，可以对位，也可以非对位

防老剂 WH-02 产品规格见表 2-33。

表 2-33　防老剂 WH-02 产品规格（企业标准）

牌　号	外　观	主成分含量/%	加热减量/%
HS-911	浅灰色至浅白色粉末或颗粒	≥34	≤0.7
WH-02	浅灰色至浅白色粉末或颗粒	≥40	≤0.6

用途用法： 本品为二苯胺类防老剂系列中的重要品种。对热氧老化的防护效果优良，对天候老化也有一定的防护效果，可用于天然橡胶和丁苯、顺丁、丁腈、氯丁等合成橡胶。在轮胎胎面及胎体胶料中，可等量代替防老剂 A 与防老剂 4010NA、4020 并用；适用于内胎、胶管、胶带、胶鞋及电缆护套等橡胶制

品。也可用于浅色橡胶制品。

本品在胶料中易分散。最佳用量范围为 0.5～2 质量份，用量为 1.0 质量份时就能显示良好的防护效果；用量超过 2 质量份时，抗老化性能无明显增强。在天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶三者并用的配方体系中，其耐天候老化能力和防老剂 A 接近或相当，明显优于防老剂 RD 和 DFC-34；在轮胎胎面胶及胎体配方中用防老剂 WH02 等量取代防老剂 A 和防老剂 4010NA 并用，对硫化橡胶热氧老化和疲劳老化的防护效果很好。

本品可单独使用，和其他防老剂并用效果更佳。

安全事项：本品对天然橡胶胶料的硫化特性有一定的影响，即硫化诱导期缩短，硫化速率加快，但相对防老剂 A 和防老剂 D 来说，影响要小。防老剂用量 1 质量份时即可达到很好的防护效果，用量超过 2 质量份时，硫化胶热氧老化防护效果反而下降。

2.3.2.12 防老剂 4010

商品名称：防老剂 4010（antioxidant 4010）

化学名称：*N*-苯基-*N*′-环己基对苯二胺（*N*-cyclohexyxl-*N*′-phenyl-*p*-pheny-lene diamine）

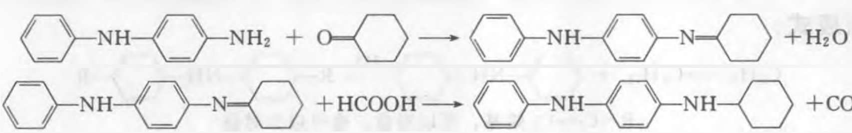
分子结构：



CAS 登录号：[101-87-1]

物化性质：纯品为白色粉末，相对密度 1.29，熔点不低于 110℃。极易溶于氯甲烷，易溶于苯、乙酸乙酯、丙酮，难溶于汽油，不溶于水。遇空气及见光会变色，但效力不减。

制造方法：4-氨基二苯胺与环己酮在 150～180℃下进行缩合，再以甲酸还原，经溶剂（汽油）结晶，再经过滤、洗涤、干燥、粉碎而得。



防老剂 4010 产品规格见表 2-34。

表 2-34 防老剂 4010 产品规格（企业标准）

项目		优质品	一级品	二级品
外观		青灰至浅灰色粉末		
干品初熔点/℃	≥	113.0	110.0	108.0
灰分/%	≤	0.3	0.3	0.3
加热减量/%	≤	0.4	0.4	0.4
100 目筛筛余物/%	≤	0.5	0.5	0.5

用途用法：本品为天然橡胶与合成橡胶用优良的通用型防老剂。对臭氧、热、氧、光等均有优良的防护作用。特别是对屈挠疲劳龟裂有显著的防护效果，

其防护效能仅次于防老剂 4010NA 和防老剂 4020，但比防老剂 A 和防老剂 D 要好。对有害金属也有一定的抑制作用，且对高能辐射也有防护作用。适用于制造轮胎、内胎、电线电缆及其他工业橡胶制品。也可用作丁苯、丁腈、顺丁橡胶的稳定剂。

本品易分散，但在胶料中的溶解度较小，用量超过 1 质量份时会产生喷霜现象；本品纯品为白色，但遇光变色严重，因此不适于用作浅色橡胶制品的老化防护。对混炼胶有硬化效应，对成型操作略有影响。为提高制品的老化防护效能，通常采用和其他防老剂并用的办法，如和防老剂 AW、防护蜡、防老剂甲、防老剂丁等并用，则对臭氧龟裂及自然老化的防护效能有较大改善。

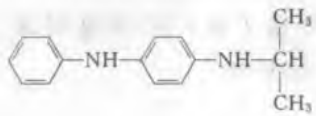
安全事项：本品对皮肤有刺激性，在开炼机上使用时应注意粉尘飞扬。本品易喷霜，用量应控制在 1 质量份以下为佳。本品遇光会变色，不适于浅色、艳色橡胶制品。

2.3.2.13 防老剂 4010NA

商品名称：防老剂 4010NA（antioxidant 4010NA）

化学名称：*N*-异丙基-*N*′-苯基对苯二胺（*N*-isopropyl-*N*′-pheny-*p*-phenylene diamine）

分子结构：



CAS 登录号：[101-72-1]

物化性质：纯品为白色结晶，相对密度 1.14，熔点 80.5℃。溶于油类、丙酮、苯、四氯化碳、二硫化碳和乙醇，难溶于汽油，不溶于水。暴露于氧气及阳光下会变色，毒性较小。

制造方法：4-氨基二苯胺与丙酮在催化剂存在下，于 160℃以上、氢压 6～6.5MPa 条件下进行缩合反应，反应产物经分离、结晶、过滤、干燥而得。



防老剂 4010NA 产品规格见表 2-35。

表 2-35 防老剂 4010NA 产品规格

外观	干品初熔点/℃	加热减量/%	灰分/%
浅红色至紫红色结晶粉末或片晶	≥70.0	≤0.50	≤0.30

用途用法：本品属胺类防老剂中性能优良的通用型防老剂，抗臭氧老化性能和抗屈挠龟裂性能尤为突出，是对苯二胺防老剂系列中使用历史最久的主要品种。对热、氧、光老化的防护效果也很好，并有抑制铜、锰等有害金属催化老化的功能。适用于天然橡胶和丁苯、顺丁、丁腈等合成橡胶。主要用于使用过程中承受动态、静态应用的橡胶制品，如轮胎胎冠、胎侧、内胎、胶带、空气弹簧

等，也可用作电线电缆、胶管、胶辊等深色工业橡胶制品和胶乳制品。

本品熔点较低，在胶料中易分散，用密炼机和开炼机混炼均可达到分散均匀的目的。对混炼胶硫化特性一般影响不大，但对促进剂 DM 及促进剂 CZ 等有活化作用；在胶料中溶解度一般比防老剂 4010 要大，最高用量可达 3 质量份。本品易迁移，在光照条件下变色严重。

本品可单独使用，和石蜡（尤其是混合蜡）并用防护效果更理想。从综合防护效果考虑，本品除与石蜡并用外，通常与防老剂 A、防老剂 AW、防老剂 BLE、防老剂甲等品种并用，以减少防老剂 4010NA 的用量，达到最佳防护效果，本品和防老剂 RD 并用，组成抗热氧老化、臭氧老化及动态疲劳比较理想的防护体系。和二芳基对苯二胺 Wingstey100 并用，防护效果优于防老剂 4010NA 等量单一使用，总用量 4 质量份时尤为明显，可作为长效性防护体系的最佳选择。

安全事项：本品粉尘对皮肤有刺激作用，能引起皮肤过敏性反应，使用时应避免与皮肤直接接触。本品易迁移，影响橡胶制品的外观质量，且容易在制品表面被接触的水和溶剂转移，影响防护效能。

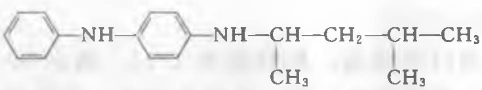
急性经口毒性 LD_{50}＝900mg/kg。

2.3.2.14 防老剂 4020

商品名称：防老剂 4020（antioxidant 4020）

化学名称：*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N*′-苯基对苯二胺［*N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N*′-phenyl-*p*-phenylene diamine］

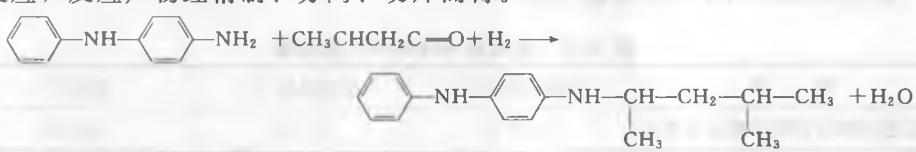
分子结构：



CAS 登录号：［793-24-8］

物化性质：灰黑色固体，相对密度 0.986～1.00，熔点 40～45℃。溶于苯、丙酮、乙酸乙酯、二氯乙烷及甲苯，不溶于水。贮存稳定，但温度超过 35℃时会慢慢结团，有毒。

制造方法：4-氨基二苯胺与甲基异丁基甲酮在 5～16MPa 氢压下进行催化加氢反应，反应产物经精制、分离、切片而得。



防老剂 4020 产品规格见表 2-36。

表 2-36 防老剂 4020 产品规格（企业标准）

项 目	一级品	二级品	项 目	一级品	二级品
外观	黑褐色粒状或块状		加热减量/%	≤0.5	≤1.0
凝固点/℃	≥44.0	≥40.0	灰分/%	≤0.3	≤0.3

用途用法：本品为胺类防老剂品种中性能优良的通用型防老剂品种之一。其抗臭氧老化龟裂和屈挠龟裂性能略逊于防老剂 4010NA，但比防老剂 4010 强。对热氧、天候老化也有较好的防护作用，且对变价金属有钝化作用。适用于天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶。与石蜡（尤其是具有较多支链的混合蜡或微晶蜡）并用，能增强对静态的防护效果。

本品广泛用于动态和静态下承受应力及周期变形的橡胶制品，是轮胎胎面、胎侧、内胎及输送带等防护体系的最佳选择品种。与防老剂 4010NA 相比，耐水抽提（或水洗损失率）要好，可达长效防护的效果。本品可用作合成橡胶的稳定剂。

本品熔点低，易分散，密炼机或开炼机均能达到分散均匀的混炼效果。与石蜡并用效果更显著。为减少本品用量，考虑综合防护效能，通常和其他防老剂如防老剂 RD、防老剂甲、防老剂 BLE 等并用。与防老剂 MB 并用可以提高制品的耐热性能，一般用量为 0.5～1.5 质量份，最高用量 3 质量份。本品对混炼胶硫化特性影响不大，用量高于 2.5 质量份时，对硫化胶的强伸性能略有不利影响。

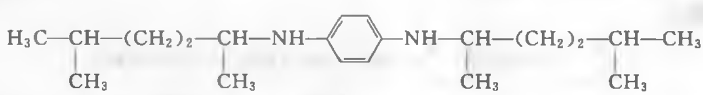
安全事项：本品对皮肤微有刺激性，比防老剂 4010NA 要好得多。本品变色严重，不适于浅色橡胶制品中使用。本品毒性较防老剂 4010NA 要小，且水洗损失率小，比防老剂 4010NA 对环境污染小。

2.3.2.15　防老剂 4030

商品名称：防老剂 4030（antioxidant 4030）

化学名称：*N*,*N*′-双(1,4 二甲基戊基)-对苯二胺［*N*,*N*′-bis(1,4-dimethylpentyl)-*p*-phenylenediamine］

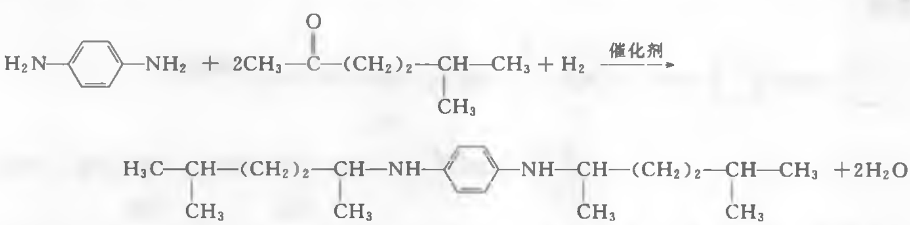
分子结构：



CAS 登录号：［3801-14-9］

物化性质：暗红色液体，沸点 237℃，相对密度 0.894～0.906，闪点 203℃。溶于二硫化碳、氯仿、苯、石油醚、乙醇，不溶于水，毒性较小。

制造方法：对苯二胺与 5-甲基-2-己酮在催化剂存在下进行还原烃化反应而得。



防老剂 4030 海外产品规格见表 2-37。

表 2-37 防老剂 4030 海外产品规格

产品牌号	公司	外观	密度/(g/cm³)
Vulkanox 4030 Flexzone 4C	Fexsys(美国-荷兰)	暗红色液体	0.9
	Bayer(德国)	暗红色液体	0.9
	Uniroyal(美国)	暗红色液体	0.9
	Uniroyal(俄罗斯)	暗红色液体	—

用途用法：本品为天然橡胶及各种合成橡胶的有效的抗臭氧防护助剂，静态下抗臭氧老化效果极佳，明显优于抗臭氧老化性能优异的防老剂 4010NA 和 4020。因而特别适用于长期处于静态条件的电线电缆、胶管、胶带等室外使用的橡胶制品。也可用于一般工业橡胶制品。

本品为液体，易分散，用量一般为 0.5～3 质量份，无喷霜之虑。对混炼胶有加速硫化和缩短焦烧时间的作用，用量大时则要调整硫化体系。用于天然橡胶或丁苯橡胶为主要原材料的橡胶制品，抗屈挠龟裂性能很差，不适于动态条件下使用，但在天然橡胶与顺丁橡胶并用胶体系中，由于顺丁橡胶抗屈挠性能优越，因此可在动态条件下使用，且兼有抗静态臭氧老化性能优良的特点。本品可单独使用于抗静态臭氧老化性能要求苛刻的某些橡胶制品，通常与防老剂 4010NA、防老剂 4020 并用，以改善抗屈挠龟裂的性能。

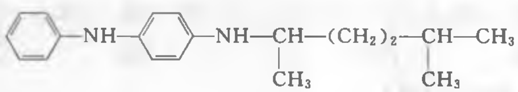
安全事项：本品为暗红色液体，日光照晒会使制品颜色加深。如防老剂 4010NA 一样，对皮肤有刺激性，但比防老剂 4010NA 好一些。

2.3.2.16 防老剂 4050

商品名称：防老剂 4050（antioxidant 4050）

化学名称：N-1,4-二甲基戊基-N'-苯基-对苯二胺［N-1,4-dimethylpentyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine］

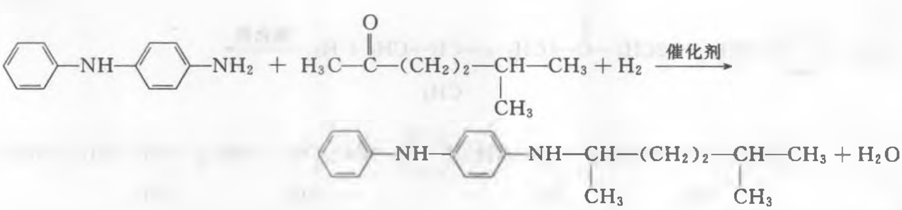
分子结构：



CAS 登录号：［3801-01-4］

物化性质：暗红色液体，相对密度 1.103(38℃)，不溶于水，溶于有机溶剂。

制造方法：4-氨基二苯胺与 5-甲基-2-己酮在催化剂存在下进行还原烃化反应而得。



防老剂 4050 海外产品规格见表 2-38。

表 2-38 防老剂 4050 海外产品规格

商品牌号	公 司	外观	密度/(g/cm³)	黏度/mPa·s
Flexzone 11L	Uniroyal(美国)	暗红色液体	1.013	640
Vulkanox 4050	Bayer(德国)	暗红色液体	—	—
Santoflex 14	Fexsys(美国-荷兰)	暗红色液体	—	—

2.3.2.17 防老剂 H

商品名称：防老剂 H（antioxidant H）

化学名称：N,N'-二苯基对苯二胺（N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine）

分子结构：



CAS 登录号：［73-4-9］

物化性质：纯品为银色片状，相对密度 1.18～1.22，熔点 150～152℃。溶于苯、甲苯、氯化苯、乙醚、丙酮、二硫化碳和氯仿，微溶于乙醇和汽油，不溶于水。遇热稀盐酸产生绿色反应，与硝酸、二氧化氮和亚硫酸钠作用产生葡萄红及浑红色，有毒。

制造方法：对苯二酚与苯胺在催化剂（磷酸三乙酯）存在及加压下进行缩合，再经蒸馏、切片、粉碎而得。



防老剂 H 产品规格见表 2-39。

表 2-39 防老剂 H 产品规格（企业标准）

品级	外观	加热减量/%	干品初熔点/℃	灰分/%	150μm 筛余物/%
优级品	浅灰色至	≤0.40	≥140	≤0.40	≤1.0
工业品	浅棕色粉末	≤0.40	≥125	≤0.40	≤1.0

用途用法：本品为天然橡胶、合成橡胶及其胶乳用对苯二胺类通用型防老剂。具有优良的抗屈挠龟裂和动态疲劳性能，对热、氧、臭氧、光老化及铜、锰等有害金属均具有一定的防护效能。通常被选作轮胎面、胎侧防老剂并用品种之一，用于制造轮胎、深色工业橡胶制品、电线电缆及与铜接触的制品，也可用作合成橡胶的稳定剂。

本品因在胶料中溶解度极低，用量高时易引起喷霜，常作为多种防老剂并用体系而被选用，一般用量为 0.2～0.3 质量份。本品通常与防老剂甲、防老剂丁及防老剂 4010、防老剂 4010NA 等并用，并用体系除了降低生产成本外，也提高了防护效能。本品对胶料的硫化特性影响不大，能提高硫化胶的定伸应力。

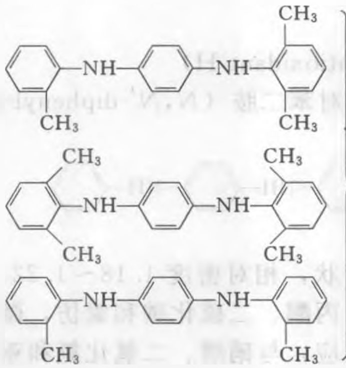
安全事项：本品在胶料中溶解度小，用量不宜过大，以防止喷霜，本品属低毒产品，毒性 LD_{50} 为 10000mg/kg。

2.3.2.18 防老剂 PPD-B

商品名称：防老剂 PPD-B（antioxidant PPD-B）

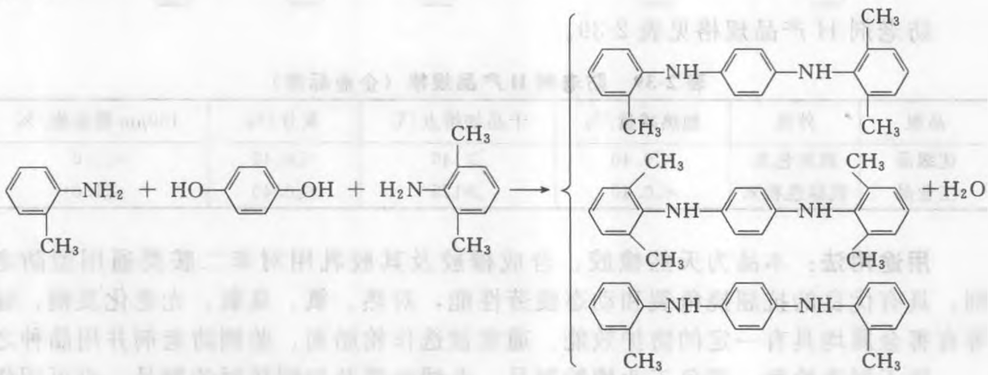
化学名称：*N*-2-甲基苯基-*N*′-2-甲苯基对苯二胺、*N*-2-甲基苯基-*N*′-2,6-二甲基对苯二胺、*N*-2,6-二甲基苯基-*N*′-2,6-二甲基苯基对苯二胺混合物（mixed of *N*-2-toluene-*N*′-2-toluene-*p*-phenylene diamine，*N*-2-toluene-*N*′-2,6-dixylene-*p*-phenylene diamine，*N*-2,6-ditoluene-*N*′-ditoluene-*p*-phenylene diamine）

分子结构：



物化性质：本品为黑褐色黏稠液体，相对密度为 1.090～1..095(50℃）和 1.075～1.084(70℃)，易溶于丙酮、苯、氯仿，不溶于水。

制造方法：对苯二酚与烷基苯胺在酸性催化剂及一定条件下经缩合脱水而得。



防老剂 PPD-B 产品规格见表 2-40。

表 2-40 防老剂 PPD-B 产品规格（企业标准）

外观	黏度(60℃)/mPa·s	加热减量(100℃,2h)/%	灰分/%	铜锰含量/10^{-6}
棕褐色至黑褐色黏稠液体	140～180	≤0.5	≤0.2	≤5

用途用法：本品为对苯二胺类防老剂系列品种之一，对热、氧、臭氧及动态疲劳老化均有一定的防护效果，是丁苯橡胶稳定剂优先选用的优良品种。作为丁苯橡胶稳定剂，其效能优于通用型防老剂 D。在一般工业橡胶制品中，也可作防老剂使用，其性能和防老剂 4010 相近，适用于制造轮胎、内胎、电线电缆及其

他工业橡胶制品。

本品在胶料中易分散，溶解度大于防老剂 4010，一般用量为 0.5～3 质量份。当用量为 3 质量份时也不会喷霜。加工性能良好，对混炼、压延、压出无不良影响。可以单独使用，其效能和 4010 相近，为加强防护效果，通常与其他防老剂并用，如防老剂 RD、防老剂 4010NA 和防老剂 4020。与防老剂 RD 并用可进一步提高耐热老化性能；与防老剂 4010NA 或 4020 并用的目的是改善胶料的抗疲劳老化性能。

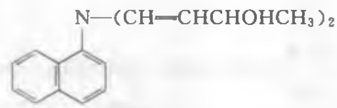
安全事项： 本品对皮肤有一定的刺激性，在使用时不宜与皮肤直接接触。在开放式炼胶机混炼操作中，应尽量避免使用。本品毒性和防老剂 H 相近。

2.3.2.19　防老剂 AH

商品名称： 防老剂 AH（antioxidant AH）

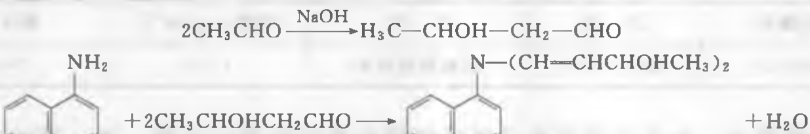
化学名称： 3-羟基丁醛-α-萘胺（高分子量，树脂状）（hydroxy aldehyde-α-naphthylamine）

分子结构：



物化性质： 淡黄色至红棕色脆性玻璃状树脂，相对密度 1.15～1.16，软化点 65～75℃，易溶于苯、丙酮、乙酸乙酯，溶于四氯化碳、二硫化碳，微溶于乙醇、汽油，不溶于水。

制造方法： 在氢氧化钠存在下，乙醛于 0～20℃ 时进行缩合，得 3-羟基丁醛，再在甲酸催化下以乙醇作溶剂与 1-萘胺进行缩合，反应后取出下层黏稠状物并将其脱水，粉碎，再经干燥即得防老剂 AH。



防老剂 AH 产品规格见表 2-41。

表 2-41　防老剂 AH 产品规格（企业标准）

外观	熔点/℃	水分/%	灰分/%	机械杂质含量/%	10 号筛筛余物/%
深黄色至棕色树脂状物	60～80	≤1.0	≤0.3	≤0.15	0

用途用法： 本品为醛-胺类污染型耐热防老剂的重要品种，适用于天然橡胶和各种合成橡胶，对热、氧老化防护效果很好，对变价金属铜、锰、铁的抑制作用强，污染、变色严重，适用于不会变色、不怕污染的黑色橡胶制品，如黑棕色鞋底、黑色耐热工业橡胶制品和电线电缆等。

本品易分散，在胶料中溶解度大，可大量使用而不喷霜。一般作防老剂使用量为 0.5～1.5 质量份，但作耐热橡胶制品可高达 5 质量份。对未硫化橡胶具有

增塑和增黏效应，可延长未硫化胶的存放时间，延缓焦烧。但在高温条件下对噻唑类促进剂硫黄硫化体系及秋兰姆类硫黄硫化体系中的促进剂有活化作用。本品也可作为丁腈橡胶耐热耐油胶料的增塑剂和增黏剂，其使用量为 1.5～10 质量份。为进一步提高胶料的耐热性能，可以与防老剂 MB、防老剂 MBZ 并用；本品抗屈挠龟裂性能和抗臭氧龟裂性能不明显，但可与防老剂 4010NA、防老剂丁并用以提高上述性能。可以根据性能要求，选择合适的并用比例。

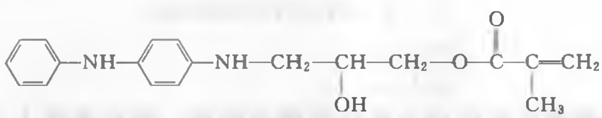
安全事项：本品无毒或低毒性。但有特殊气味，且接触污染变色严重，不适于浅色橡胶制品及与食品接触的橡胶制品；熔点较低，贮存时要注意避免温度过高而结块。

2.3.2.20 防老剂 G-1

商品名称：防老剂 G-1（antioxidant G-1）

化学名称：N-苯基-N′-(3-甲基丙烯酰基氧代-2-羟基丙基)对苯二胺［N-phenyl-N′-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-p-phenylene diamine］

分子结构：



CAS 登录号：［39940-88-0］

物化性质：紫灰色粉末，长期放置会渐渐变成绿色，属反应型防老剂。

制造方法：4-氨基二苯胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应制得。

防老剂 G-1 海外产品规格见表 2-42。

表 2-42 防老剂 G-1 海外产品规格

商品牌号	公司	外观	密度/(g/cm³)	熔点/℃
Noerac G-1	大内(日本)	浅紫灰色粉末	1.29	>115

用途用法：本品为烯丙基或甲基丙烯酸基的胺类衍生物，是一类加工型、反应型防老剂。适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶。具有不挥发、不抽出、不迁移、不变色等特点，可用于要求使用寿命长的一类橡胶制品。

本品在胶料混炼过程中按常规方法加入胶料中，在硫化过程中与橡胶分子链结合形成网络结构，防老剂基团起到老化防护作用。本品具有胺类防老剂的一些性能特点，但应用实例尚不多。

安全事项：本品为反应型防老剂，与橡胶分子链形成网络结构，不会抽出、迁移和挥发，但如选作与食品接触的橡胶制品，仍需进行防老剂的毒性试验。

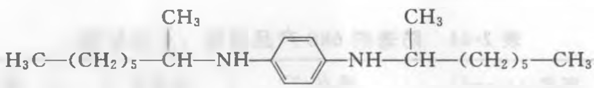
2.3.3 抗臭氧剂

2.3.3.1 防老剂 288

商品名称：防老剂 288（antioxidant 288）

化学名称： *N*,*N'*-二-异辛基对苯二胺；*N*,*N'*-双(1-甲基庚基)-对苯二胺 [*N*, *N'*-disec-octyl-*p*-phenylenediamine; *N*, *N'*-bis(1-methylheptyl)-*p*-phenylene diamine]

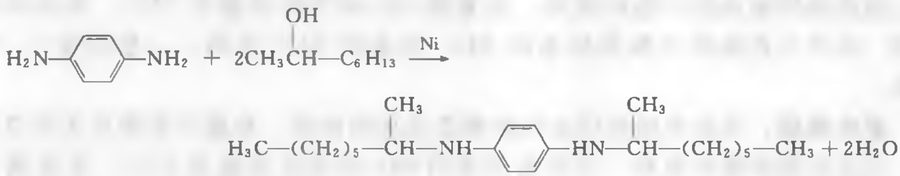
分子结构：



CAS 登录号： [28633-36-5]

物化性质： 暗棕色液体。熔点 25.5℃，沸点 420℃。相对密度 0.912。折射率 1.5065～1.5095(25℃)。溶于苯、丙酮、乙醇、石油醚、二硫化碳、氯仿，微溶于水。

制造方法： 将对苯二胺、2-辛醇和催化剂骨架镍加入反应釜中，在搅拌下加热升温至 180℃进行缩合反应。过量的 2-辛醇和反应生成的水不断蒸出，经冷凝后由醇水分离器将水分出，2-辛醇回流至反应釜，继续带水或参加反应。当没有或很少量的水生成时，表明达到终点。经压滤回收催化剂后，滤液经减压蒸馏，分出未反应的对苯二胺和 2-辛醇，即得成品。



防老剂 288 产品规格见表 2-43。

表 2-43 防老剂 288 产品规格

外 观	黏度/mPa·s	灰分/%
棕红色黏稠液体	≤80	≤0.3

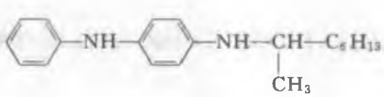
用途用法： 本品为优良的抗臭氧剂。可有效地抗动态和静态臭氧龟裂，也有一定的抗氧和抗屈挠龟裂效能，主要用于天然橡胶和合成橡胶。由于有污染性，常用于制造轮胎，有时也用于制造胶管、胶带及其他工业橡胶制品。一般用量为 0.5%～3%。与 4010NA 等并用有协同效应。本品有促进硫化的作用，也有增加焦烧及污染性较大的缺点，只能用于深色制品。

2.3.3.2 防老剂 688

商品名称： 防老剂 688 (antioxidant 688)

化学名称： *N*-仲辛基-*N'*-苯基对苯二胺 [*N*-sec-octyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine]

分子结构：



CAS 登录号：［15233-47-3］

物化性质：暗棕色黏稠液体，闪点 185℃。

制造方法：在催化剂存在下，2-辛酮与 4-氨基二苯胺进行还原烃化而得。

防老剂 688 产品规格见表 2-44。

表 2-44 防老剂 688 产品规格（企业标准）

外观	密度/(g/cm³)	沸点/℃	凝固点/℃	黏度(38℃)/mPa·s
暗棕色液体	1.003	≥430	≥10	≤80

用途用法：本品为天然橡胶、合成橡胶通用型胺类防老剂品种之一，具有对苯二胺类防老剂在臭氧老化龟裂和屈挠龟裂防护效果良好的性能特点，适用于动态、静态承受应力的橡胶制品及承受天候老化的橡胶制品，如轮胎、汽车门窗密封胶条、电线电缆、胶管、胶带等工业橡胶制品。由于是黏稠液体，且黏度较大，实际使用时受到一定的限制。

本品与橡胶相容性好，可使用开炼机混炼。为加料方便，通常添加 28%的陶土或碳酸钙制成固体物料使用，防老剂 688 的实际含量为 72%。本品可单独使用，也可与其他防老剂如防老剂 RD、防老剂 BLE 并用，一般用量 1～5 质量份。

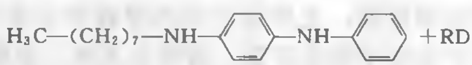
安全事项：本品单独使用会因黏稠造成加料困难，称量不准确且无法自动加料；如添加固体惰性填料，应注意防老剂 688 的实际含量为 72%。本品属无毒或低毒。

2.3.3.3 防老剂 8PPD

商品名称：防老剂 8PPD（antioxidant 8PPD）

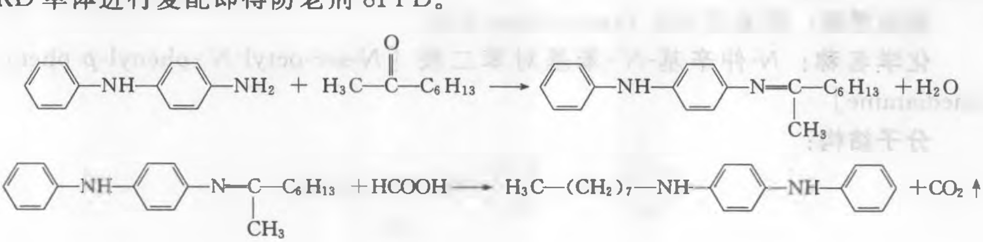
化学名称：N-辛基-N'-苯基对苯二胺与防老剂 RD 的复配物（N-octyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine＋RD）

分子结构：



物化性质：暗褐色黏稠状液体，相对密度为 1.024，黏度 2100mPa·s。

制造方法：4-氨基二苯胺与 2-辛酮在 190～200℃下缩合，再以甲酸还原，反应后经真空蒸馏得 N-辛基-N'-苯基对苯二胺，再将其在一定条件下与防老剂 RD 单体进行复配即得防老剂 8PPD。



防老剂 8PPD 产品规格见表 2-45。

表 2-45 防老剂 8PPD 产品规格（企业标准）

外观	密度(25℃)/(g/cm³)	加热减量/%	灰分/%	黏度(25℃)/mPa·s	4-氨基二苯胺含量/%
暗褐色黏稠状液体	1.00～1.03	≤1.0	≤0.2	1700～2200	≤2.0

用途用法：本品为 *N*-苯基-*N'*-仲辛基对苯二胺和喹啉单体复配而成的防老剂。对热、氧、臭氧、天候老化均有防护效果。适用于天然橡胶以及丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶、异戊二烯橡胶等合成橡胶。也可用作丁苯橡胶的稳定剂。可用于轮胎胎体胶料及一般工业橡胶制品，特别适于静态下无应力的户外使用的橡胶制品，例如电线电缆。

本品与橡胶混容性好，易分散；对胶料的硫化特性无明显影响。当用量为 1 质量份时，应力状态下的天候老化防护效果优于相同用量的防老剂丁和防老剂 RD，但不如防老剂 4010NA、防老剂 4020；当用量为 1.5 质量份时，其防护作用超过 1 质量份的防老剂 RD 或防老剂 D，接近或超过 1 质量份防老剂 4020，但不及 1 质量份防老剂 4010NA。本品可以单独使用，也可以与其他防老剂如防老剂 4010、防老剂 40101NA、防老剂 4020 并用。一般用量为 1.5～2.5 质量份，增大防老剂 8PPD 的用量，老化性能无明显变化。

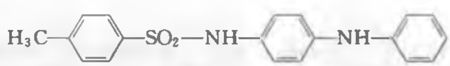
安全事项：本品为褐色黏稠液体，与胶料相容性好，挥发性低，但准确称量困难，不便于自动称量和加料。通常将本品吸附在惰性载体上，制成 8PPD 含量为 35%的 8PPD-35 的产品供应用户。使用时可直接用 8PPD-35 计算用量，也可以计算 8PPD 的实际含量。8PPD-35 可等量替代防老剂 A、防老剂 D 或防老剂 RD，且在后期耐老化性能接近防老剂 4010NA 和防老剂 4020。

2.3.3.4 防老剂 TPPD

商品名称：防老剂 TPPD (antioxidant TPPD)

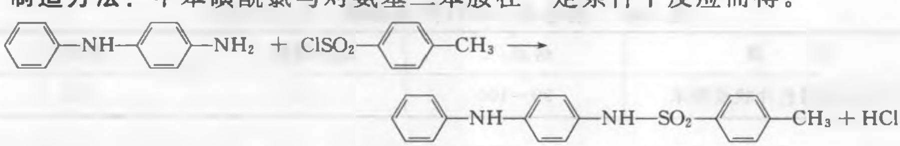
化学名称：*N*-(对甲苯基磺酸基)-*N'*-苯基对苯二胺［*N*-(*p*-toluene-sulphonylamido)-*N'*-diphenylamine］

分子结构：



物化性质：灰色粉末，无毒。相对密度 1.32，熔点不低于 135℃。溶于丙酮，微溶于二氯乙烷、苯、热水和热碱溶液，不溶于汽油和水。

制造方法：甲苯磺酰氯与对氨基二苯胺在一定条件下反应而得。



防老剂 TPPD 产品规格见表 2-46。

表 2-46 防老剂 TPPD 产品规格（企业标准）

外 观	熔点/℃	加热减量/%	灰分/%	100 目筛余物/%
灰色粉末	>135	≤0.3	≤0.3	无

用途用法：本品为天然橡胶和顺丁橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶及其胶乳使用的对苯二胺类防老剂。对氧、臭氧老化防护效果良好，对热老化的防护效果一般，对铜、锰等有害金属也有一定的抑制效果。本品特别适用于氯丁橡胶胶布制品的老化防护，能有效地抑制氯丁橡胶老化过程中释放的氯对纤维的破坏作用。与其他对苯二胺类防老剂的不同点在于对疲劳老化防护效果不明显，因此不适宜于轮胎、输送带等承受反复屈挠的橡胶制品。

本品主要用作胶布制品、电绝缘制品及一般浅色橡胶制品。

本品在胶料中易分散，可直接加入胶料中直接混炼，也可制成水分散体用于胶乳制品或胶浆中。本品在混炼胶中溶解度较小，当用量超过 0.4 质量份时，未硫化胶会发生表面喷霜。对硫化有活化作用，使用时应注意用量对硫化特性的影响，防止焦烧现象的发生。当用于氯丁橡胶时，可降低未硫化胶的塑性，有助于降低压延时的收缩率，其用量一般为 2～4 质量份。

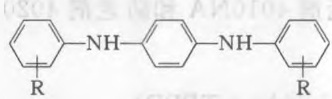
安全事项：本品胶料遇光照时会变成灰色，但不会产生迁移污染。特别适用于氯丁橡胶。本品贮存稳定性好，属无毒或低毒防老剂。

2.3.3.5 防老剂 DTPD

商品名称：防老剂 DTPD（antioxidant DTPD），又名防老剂 3100（antioxidant 3100）

化学名称：*N*,*N'*-二甲基苯基对苯二胺（*N*,*N'*-dixylene-*p*-phenylene diamine）

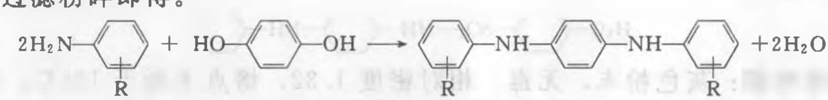
结构式：



（R=H，CH_3）

物化性质：本品为混合物，外观为棕褐色固体粉末或片状。不溶于水，溶于苯、甲苯、丙酮，微溶于乙醇。

制造方法：由甲苯、邻甲苯胺和对苯二酚在催化剂存在下反应，再经中和、蒸馏、过滤粉碎即得。



防老剂 DTPD 产品规格见表 2-47。

表 2-47 防老剂 DTPD 产品规格（企业标准）

外 观	熔点/℃	加热减量/%	灰分/%
棕色或蓝褐色片状或粉末	90～100	≤0.4	≤0.4

用途用法：本品为对苯二胺污染性防老剂的品种之一，适用于天然橡胶以及

顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶。属抗臭氧防护助剂的品种之一。对氯丁橡胶臭氧防护效果极佳，是轮胎用高效防老剂的品种。其对臭氧老化和屈挠龟裂的防护效能稍逊于防老剂 4010NA 和防老剂 4020，但长效性甚至比防老剂 4020 更好。可用于轮胎及电线电缆及一般工业橡胶制品如胶带、软管、密封垫等。

本品在胶料中易分散，一般用量为 1～3 质量份，对胶料硫化特性无影响，可单独使用，也可与其他防老剂如防老剂 RD、防老剂 D 并用。当与混合蜡并用时，可进一步改善硫化胶抗臭氧老化防护效果。本品作为长效性抗臭氧老化防护助剂，在胶料中挥发性、抽出性及迁移性都比较小。

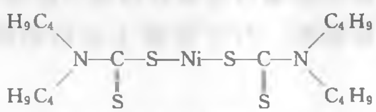
安全事项：本品虽为污染性对苯二胺类防老剂，但适用于深色橡胶制品，与防老剂 4010NA 的区别在于本品无迁移污染作用，无需考虑与含有本防老剂橡胶制品接触的物品会被污染。本品的毒性与防老剂 4010NA、防老剂 4030 属同一类型。

2.3.3.6　防老剂 NBC

商品名称：防老剂 NBC（antioxidant NBC）

化学名称：二丁基二硫代氨基甲酸镍（nickel dibuty dithioarbamate）

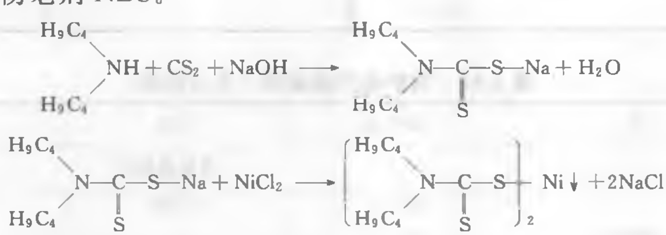
结构式：



CAS 登录号：[13927-77-0]

物化性质：深绿色粉末，闪点 263℃，溶于氯仿、苯、二硫化碳，微溶于丙酮、乙醇，不溶于水和汽油。贮存稳定。

制造方法：二丁胺、二硫化碳与氢氧化钠以 1.02∶1∶1（摩尔比）的配比在25～30℃下反应，生成二丁基二硫代氨基甲酸钠溶液，再往此溶液中加入浓度为 40%～50%的氯化镍溶液，在 20～30℃下进行复分解反应，沉淀经水洗、干燥、粉碎而得防老剂 NBC。



防老剂 NBC 产品规格见表 2-48。

表 2-48　防老剂 NBC 产品规格（企业标准）

外观	熔点/℃	水分/%	灰分/%	60 目筛余物/%
深绿色粉末	≥85	≤0.5	≤20	0

用途用法：本品用作天然橡胶和氯丁橡胶、氯醚橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶的抗臭氧老化防护助剂，对日光老化也有明显的防护效能。可提高氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶的耐热性能。本品可使胶料着绿色，但不污染。适用于电线电缆及工业橡胶制品。

本品在胶料中易分散，溶解度尚可。一般在氯丁橡胶中用量为1～2质量份，在丁苯橡胶中用量为0.5～3质量份。可单独使用于耐臭氧老化、屈挠龟裂及天候老化的各种场合。本品在丁苯橡胶中无抗热氧老化性能，如果要提高抗热氧老化性能，可与防老剂RD、防老剂4010NA并用。当用于氯丁橡胶时，对硫化稍有延缓作用。

安全事项：本品在不同胶种中防护效能不尽相同，如在丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶中对臭氧老化防护效果突出；但在氯丁橡胶和氯硫化聚乙烯橡胶中，耐热性能有较大提高。而对日光曝晒及屈挠龟裂的防护作用，对各种胶料都有不同程度的提高。本品贮存稳定，毒性为LD_{50}大于2000mg/kg，按照规定分类，可视为近似无毒。

2.3.3.7 防护蜡

商品名称：防护蜡（protective waxes）

化学名称：饱和直链烃精制蜡与饱和异构烃微晶蜡的混合物

物化性质：白色或浅黄颗粒，对于轮船工业用的防护蜡，其主要指标见表2-49和表2-50。

表2-49 防护蜡的主要指标

项目	指标	项目	指标
直链烃含量/%	56～66	气相色谱分析分子量分布	
支链烃含量/%	34～44	C_{25}～C_{29}/%	18～26
凝固点/℃	61～67	C_{25}～C_{34}/%	36～48
黏度(100℃)/(mm^2/s)	1.4250～1.4350	C_{35}～C_{39}/%	18～26
遮光指数(100℃)	5.5～7.5	最大分布	C_{31}～C_{33}
灰分/%	≤0.1		

表2-50 防护蜡产品规格（企业标准）

项目	RP-3型	D型	P型
外观	淡黄色粒状		
凝固点/℃	62～66	60～66	60～66
黏度(100℃)/mPa·s	6～12	—	5～7
显微镜检测	主要微晶		
灰分/%	<0.1	<0.1	<0.1
平均分子量 *M*	450	—	—
矿物酸性(加 H_2SO_4)/%	<0.01	<0.01	<0.01
企业标准	Q/SY-42015	Q/SY-42032	Q/SY-42033

用途：当防护蜡在胶料中的用量超过在橡胶中的溶解度时，硫化后即迁移至制品表面，形成一层物理保护层，能有效地防止制品的臭氧龟裂。最常用的防护蜡是直链石蜡和微晶石蜡的掺和物，它能在较宽广的温度范围内起到很好的保护作用，对静态臭氧龟裂有显著的防护效果。但由于化学抗臭氧剂在蜡中的溶解度高于在橡胶中的溶解度，而且蜡在橡胶中的迁移速度又较化学抗臭氧剂快，胶料中加入防护蜡后有助于化学抗臭氧剂的扩散，因此两者并用时，制品在动态条件下的抗臭氧龟裂性能也有显著提高。

本品可用于半钢丝轮胎、全钢丝轮胎、普通斜交胎及其他橡胶制品，是一种优良的橡胶物理防老剂。

防护蜡海外商品名称见表 2-51。

表 2-51 防护蜡海外商品名称

商品牌号	公司	商品牌号	公司
Antilax	Rein-Chemie(德国)	Sunolife	Witco(美国)
Heliozone	Dupont(美国)	Sunproof	uniroyal(美国)
Okerin	Actor(日本)	Vanwax	Vanderbilt(美国)

用法：防护蜡一般在混炼时与其他橡胶配合剂一并加入橡胶胶料中，并混合均匀，一般用量为 1～2 质量份。本品对硫化反应无影响，本身还有加工助剂的作用。但根据橡胶制品如轮胎的使用特点和要求，选用合适的熔点范围的混合防护蜡。通常熔点为 52～54℃的石蜡在低温下有良好的防护作用，但在较高温度下会溶解；熔点较高的 66～68℃石蜡，在低温下因喷蜡过慢不起防护作用，在较高温度下能喷蜡起到防护作用。蜡在不同温度下的防护作用见表 2-52。

表 2-52 防护蜡在不同温度下的防护作用

项目	温度/℃			
	17	30	40	50
臭氧浓度/$\times 10^{-9}$	25	25	50	50
20℃以下预处理天数/天	0	0 或 3	3	3
石蜡用量为 5 质量份，熔点如下				
44～47℃	不龟裂	龟裂	龟裂	龟裂
46～50℃	不龟裂	喷蜡下面龟裂	龟裂	龟裂
50～54℃	不龟裂	不龟裂	龟裂	龟裂
57～61℃	不龟裂	不龟裂	不龟裂	龟裂
65～69℃	龟裂	不龟裂	不龟裂	不龟裂

因此，认为在使用温度变化较大的橡胶制品中，只要加了石蜡就能起到静态防护作用的看法是片面的。

安全事项：防护蜡虽然在混炼过程中易分散，但在胶料中的溶解度随蜡的用量及石蜡的分子量大小而变化。石蜡的喷出对胶料的成型特别是胶料的自黏性有影响。另外，防护蜡的喷出对橡胶制品的外观会有影响，在选择用量时要特别注意适量。

2.3.4 抗金属毒性

微量的二价和二价以上的重金属离子如铜、锰、铁、钴等对橡胶的氧化具

有强烈的催化作用。这些变价金属离子常常加速破坏生胶和硫化胶。但它们的危害性在较大程度上取决于这些金属是存在于什么样的化合物中，如硫酸盐中甚至很微量的锰也是有害的，而锰在碳酸盐中（如碳酸钙）则危害较小。显然，这是由于这些化合物在橡胶中的溶解与否有关，不溶于橡胶的盐类危害性小一些。铜和钴的盐类对生胶和硫化胶危害最大；锰盐和镍盐的危害性较小，铁盐的危害性更小一些。通常认为，这些金属离子所允许的浓度极限为铜$<3\times10^{-4}\%$，锰$<1\times10^{-3}\%$，铁$<5\times10^{-3}\%$。

为防止重金属离子对聚合物的氧化催化，常添加金属离子钝化剂阻止其有害的作用。大多数有害金属抑制剂同时兼有抗氧剂或抗臭氧剂的功能，如防老剂AH、防老剂RD、防老剂A、防老剂D、防老剂H、防老剂DNP、防老剂“4000系列”的等。除上述品种外，尚有以下品种。

① 二水杨基丙烯二胺　商品为芳香族溶剂配制而成的红棕色液体，相对密度为1.07，无毒，用量为橡胶的0.25%～0.5%。

② 磷酸钠　纺织品涂胶之前先用磷酸钠溶液处理，即可除去附着的铁盐、铜盐、锰盐，并能抑制残留在织物上的有害金属的破坏作用。

2.4　抗降解剂的作用机理

2.4.1　橡胶的化学防护作用机理

2.4.1.1　橡胶的热氧老化机理

橡胶在使用过程中往往在经受热的同时与空气中的氧接触，此时热将促进氧化，而氧则促进热降解，橡胶的热氧老化是橡胶老化现象中最常见、最重要的方式。

橡胶热氧老化的整个反应过程属于自由基自催化氧化反应机理，在橡胶的氧化老化过程中，自由基链反应可以因交联或断链而终止。在反应过程中，也可发生交联或断链。对于不同的橡胶或不同的老化条件，反应方式及过程都有所不同，如有的橡胶在热氧老化过程中以交联为主，有的则以断链为主。

实践中还发现橡胶的上述老化过程，会在某些变价金属离子（如钴、铜、锰、镍、铁等）及光的催化下加速进行。

橡胶的热氧老化具有自由基反应机理。这一机理包括链引发、链传递和链终止三个过程。

(1) 链引发　自由基链式反应的引发一般都是在光照、受热和引发剂的作用等原因下发生的。对于高分子化合物而言，在上述因素的作用下，分子中的某些弱键有可能发生均裂而产生自由基。

$$RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot$$

氧化初期生成的氢过氧化物在一定温度下吸收能量以后，又以单分子或双分子过程进行分解，生成新的自由基。

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + HO\cdot$$

$$2ROOH \longrightarrow RO\cdot + ROO\cdot + H_2O$$

在氢过氧化物生成之前，还可能发生分子氧直接进攻分子链产生自由基的反应：

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot$$

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O_2$$

引发是整个氧老化过程中最难进行的一步。速率取决于塑料的化学结构和外界条件。

(2) 链传递　链传递是从一个自由基产生另一个自由基的过程，是自动氧化反应的特点。在引发阶段所生成的高分子烷基自由基 R 能迅速与空气中的氧结合生成高分子过氧自由基 ROO·，过氧自由基又能夺取大分子链中的氢而产生新的大分子烷基自由基 R· 和氢过氧化物（ROOH）。氢过氧化物又进一步产生新的自由基，该自由基又进一步与聚合物分子反应而造成了链的增长。

$$R + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + R'H \longrightarrow R'\cdot + ROOH$$

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + HO\cdot$$

$$ROOH + RH \longrightarrow RO\cdot + R\cdot + H_2O$$

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$$

$$HO\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

(3) 链终止　自由基之间相互结合生成惰性产物，即为链的终止阶段，反应式如下：

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R{-}R$$

$$R\cdot + RO\cdot \longrightarrow R{-}O{-}R$$

$$2RO\cdot \longrightarrow R{-}O{-}O{-}R$$

$$2ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$$

$$ROO\cdot + RO\cdot \longrightarrow ROR + O_2$$

$$R\cdot + HO\cdot \longrightarrow ROH$$

事实上，在氧化过程中所产生的一些自由基与过氧化物，如 R·、RO· 与 ROOH，尤其是烷基自由基在参与自由基链式反应的同时还能进行分解、交联等各种类型的反应，分解反应最为突出。

一方面，大分子链通过分解，分子量大幅度下降，从而导致了力学性能的降低；另一方面，在反应过程中由于无序的交联，往往形成无序网状结构，又使分子量增大，导致聚合物材料变硬、脆化等。

2.4.1.2　橡胶的化学防护作用机理

化学防护法是指主动加入物质来防止或延缓橡胶老化反应继续进行，如加入胺类或酚类化学防老剂。

由橡胶的自动氧化机理可以看到，橡胶在各种外界因素影响作用下，经过变化生成了主要产物——氢过氧化物。

$$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

在诱导期内，氢过氧化物不断积聚增多，此阶段橡胶的结构变化尚不显著，所以各种性能未显著变坏。这个阶段越长，也即贮存和使用期越长。一旦氢过氧

化物积聚到最大值，大量分解为各种自由基，并伴随着橡胶分子链的降解和交联等结构变化。所生成的各种自由基又去引发橡胶，再生成新的氢过氧化物，再分解……，如此进行恶性循环的自动催化，直到使橡胶丧失使用价值。

凡是能捕捉自由基 $RO_2\cdot$ 并与之化合成稳定化合物的物质，就能起到终止链反应过程，延缓氧化速率，推迟自动催化的目的。酚和芳香胺就是因为在它们的分子中存在有活泼的 N—H 或 O—H 基团，能够脱出来 H 与 R· 或 $RO_2\cdot$ 等自由基起反应，破坏增长循环。因为 R· 的浓度比 $RO_2\cdot$ 小得多，所以主要作用是与橡胶争夺 $RO_2\cdot$ 自由基，脱出 H 来与之生成新的化合物而终止动力学链。脱氢后的防老剂又有捕捉自由基的作用，而终止另一动力学链。因此一个分子的防老剂能够捕捉两个 $RO_2\cdot$，终止两个动力学链。

$$RO_2\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot$$

$$RO_2\cdot + A\cdot \longrightarrow ROOA$$

AH 为防老剂分子。实际上，防老剂的作用是较为复杂的。有的认为防老剂与过氧化物自由基反应先生成中间产物——络合物，然后再与过氧化物自由基反应生成稳定产物：

$$RO_2\cdot + AH \longrightarrow RO_2AH$$

$$RO_2\cdot + (RO_2AH) \longrightarrow \text{稳定产物}$$

但应注意到在橡胶氧化过程中，防老剂本身也能被氧化，所生成的自由基又能起到引发橡胶的作用。

$$AH + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + A\cdot$$

$$A\cdot + O_2 \longrightarrow AO_2\cdot$$

$$AO_2\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + AOOH$$

$$HO_2\cdot + RH \longrightarrow H_2O_2 + R\cdot$$

因此有效的、理想的这类防老剂应该符合下列要求：

① 具有活泼的氢原子，而且比橡胶主链上的氢原子易脱出；

② 防老剂本身应较难被氧化；

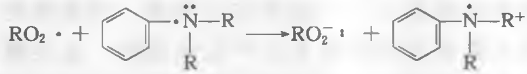
③ 防老剂的自由基活性要较小，以减少对橡胶引发的可能性，但又要有可能参加终止反应。

鉴于胺类、酚类防老剂的这一作用原理，所以又被称为自由基接受体型或终止型防老剂，也被称为主抗氧剂。

胺类防老剂通常使用的是仲芳胺，胺类化合物的抗氧性能通常比酚类化合物优越，如对苯二胺类的 4010NA、4020，酮胺缩合物类的 RD、BLE 等，都具有优良的抗热氧效能，对屈挠龟裂也有良好的防护作用。但胺类化合物不仅本身多带色泽，而且受氧和光的作用也会变色，因此会污染制品。另外多少带些毒性，故主要用于深色和黑色制品。酚类化合物则多数无色、无毒，适用于无色或浅色、无毒制品，不过其抗氧能力要比胺类弱一些。

除上述能给出氢原子的胺类和酚类防老剂外，叔胺类化合物虽然没有 N—H 反应官能团，但它也能使动力学链终止而具有抗氧能力。这是因为叔胺为电子给予

体，当它们与自由基 $RO_2\cdot$ 相遇时，由于电子的转移而使活性自由基反应终止。



此外，苯醌和许多环烃以及某些稳定的自由基，如二芳基硝基氧化的自由基等，它们虽不是氢原子给予体或电子给予体，但却都能与活性自由基反应生成稳定的物质，不再引发氧化反应。据此认为，炭黑结构中多芳环的周边上有酚基、苯醌，再加上本身多环结构上存在的氢等，都有终止活性自由基 $RO_2\cdot$ 的能力，所以炭黑也是比较有效的氧化抑制剂。有的将苯醌等这类物质称为自由基捕获体。

综上所述，各类物质如胺、酚类、叔胺类化合物以及苯醌和多环烃等都能与 RO_2 反应，起到终止链反应过程的作用，所以现在有的将它们划归为自由基抑制终止剂类型，而又依其作用形式的不同再分为氢原子给予体、自由基捕获体和电子给予体三类。

由橡胶的自动氧化机理可以看到，大分子的氢过氧化物是引发氧化的自由基的主要来源。所以只要能够破坏氢过氧化物，使它们不生成活性自由基，就能延缓自动催化的引发过程。能起到这种作用的化合物称为氢过氧化物分解剂。又因为这类防老剂要等到氢过氧化物生成后才能发挥作用，所以一般不单独使用，而是与酚类等抗氧剂并用，因此又被称为辅助防老剂。它们的作用可表示如下：

$$ROOH + B \longrightarrow ROH + BO$$

式中，B 为氢过氧化物分解剂。

常见的氢过氧化物分解剂为长链脂肪族含硫酯和亚磷酸酯，此外还有硫醇和二烷基二硫代氨基甲酸盐等。

2.4.2　橡胶的物理防护作用机理

2.4.2.1　橡胶的臭氧老化

橡胶在大气中老化变质，臭氧的作用也是一个很重要的原因，臭氧老化先是在表面层，特别易在应力集中处或配合剂粒子与橡胶的界面处发生，通常先生成薄膜，然后薄膜龟裂，特别是在动态条件下使用时，薄膜更易不断破裂而露出新鲜表面，使得臭氧老化不断向纵深发展，直到完全破坏。

臭氧的形成通常是在 100km 的高空下，氧吸收短波日照辐射，分解出原子氧 O，再与氧分子相互作用生成臭氧 O_3。在 20～30km 高空的臭氧层，因空气垂直流动使 O_3 到达地面，所以臭氧浓度由高空到地面逐渐减小。地面浓度很小，为 $(2\sim4)\times10^{-8}$，而且随地区、季节有所不同，工业城市里或者发生风雨、雷电时臭氧浓度较大。尽管地面臭氧浓度很小，但仍能使某些橡胶制品在几个月内发生裂纹。

橡胶的臭氧老化与其他因素所产生的老化有所不同，主要有如下表现。

(1) 橡胶的臭氧老化是一种表面反应，未受应力的橡胶表面反应深度为10～40 个分子厚，或 $(10\sim50)\times10^{-6}$mm 厚。

(2) 未受拉伸的橡胶暴露在 O_3 环境中时，橡胶与 O_3 反应直到表面上的双键完全反应完后终止，在表面上形成一层类似喷霜状的灰色的硬脆胶，使其失去

光泽。受拉伸的橡胶在产生臭氧老化时，表面要产生臭氧龟裂，但 Braden 等通过研究认为，橡胶的臭氧龟裂有一个临界应力存在，当橡胶的伸长或所受的应力低于临界值时，在发生臭氧老化时是不会产生龟裂的，这是橡胶的固有特性。

(3) 橡胶在产生臭氧龟裂时，裂纹的方向与受力的方向垂直，这是臭氧龟裂与光氧老化致龟裂的不同之处。但应当注意，在多方向受到应力的橡胶产生臭氧老化时，所产生的臭氧龟裂很难看出方向性，与光氧老化所产生的龟裂相似。

2.4.2.2 橡胶的物理防护作用机理

橡胶的老化物理防护法是指尽量避免橡胶与各种老化因素相互作用，如采用橡塑共混、表面镀层或处理、加光屏蔽剂、加石蜡等。对于橡胶的臭氧等老化，除了可采用化学抗臭氧剂外，如防老剂 AW、防老剂 DBPD、4010、4010NA、4020、4030、防老剂 H 等，也可采用物理抗臭氧剂，如合成地蜡、微晶蜡等，用物理防护来起到防老化作用。其作用机理是配炼时加入胶料，其用量超过在橡胶中的溶解度时，硫化后喷出橡胶制品表面，形成一层保护膜，防止制品受臭氧攻击而产生龟裂。

石蜡与地蜡相比，前者迁移速度快，易成膜，但防护效能差，后者结晶均匀，蜡膜与橡胶表面结合牢，屈挠性好，故防护性能优于前者。

防护蜡一般对静态抗臭氧龟裂效果显著，但动态下抗臭氧主要依靠化学抗臭氧剂，由于蜡的迁移速度快，有助于化学抗臭氧剂扩散，故两者并用，无论对静态或是动态抗臭氧性能都会更好。

基本用法如下。

(1) 通常采用化学和物理抗臭氧剂的并用体系，物理防护蜡又以含少量石蜡的地蜡为宜。

(2) 用量宜超过其在橡胶中的溶解度，通常用 1.0～1.5 质量份。

(3) 用于轮胎、胶带、胶管等易受臭氧侵害的制品。

物理方法防止臭氧老化的措施具体有：①在橡胶中加入蜡；②覆盖或涂刷在橡胶的表面；③在橡胶中加入耐臭氧的高聚物。常用的方法是加入蜡，品种有石蜡和微晶蜡两种。当橡胶中加入一定的蜡后，在硫化时蜡可以融化并溶解，而冷却后则处于过饱和状态，因此不断向表面喷出，形成一层薄的蜡膜，在橡胶表面形成一层屏障，阻止了橡胶与空气中臭氧的接触，从而防止了臭氧老化。

2.4.3 并用机理及其协同效应

为了提高防护效果，在实际应用时常常选用两种具有不同作用机理的防老剂进行并用，或者选用同一防护机理的两种防老剂并用，或选用在同一分子上按不同机理起作用的基团同时存在的防老剂，也可获得增效的防护效果。但是，在某些情况下，当两种具有防护作用的物质并用时，反而会使防护效果下降。因此，防护剂并用时，必须认真分析研究后才能使用。

2.4.3.1 对抗效应

对抗效应是指两种或两种以上的防老剂并用时，所产生的防护效果小于它们

单独使用时的效果之和。实际使用时应当防止这种现象产生。

研究表明，当显酸性的防老剂与显碱性的防老剂并用时，由于两者将产生类似于盐的复合物，因而产生对抗效应。另外，通常的链断裂型防老剂与某些硫化物尤其是多硫化物之间也产生对抗效应。在含有 1%的 4010NA 的硫化天然橡胶中，加入多硫化物后使氧化速率提高，这也是对抗效应。在含有芳胺或受阻酚的过氧化物硫化的纯天然橡胶中，加入三硫化物，也发现类似的现象。对抗效应的产生与硫化物的结构有很大关系，如二链烯硫化物与防老剂有显著的对抗效应，而二正丁基硫化物和三正己基三硫化物则无对抗效应。一般单硫化物的影响比多硫化物小。

炭黑在橡胶中既有抑制氧化的作用，又有助氧化的作用。在链断裂型防老剂存在下炭黑抑制效果的减小，或在炭黑存在下防老剂防护效能的下降，都清楚地表明它们之间产生了对抗效应。

2.4.3.2　加和效应

加和效应是指防老剂并用后所产生的防护效果等于它们各自单独作用的效果之和。在选择防老剂并用时，能产生加和效应是最基本的要求。

同类型的防老剂并用后通常只产生加和效应，但有时并用后会获得其他好处。例如，两种挥发性不同的酚类防老剂并用，不但能产生加和效应，而且与等量的、单独使用一种防老剂相比能够在更广泛的温度范围内发挥抑制效能。另外，大多数防老剂在使用浓度较高时显示出助氧化效应，这可通过将两种或几种防老剂以较低的浓度并用予以避免，并用后的效应为各组分通常效果之和。

2.4.3.3　协同效应

协同效应是防老剂并用使用后的效果大于每种防老剂单独使用的效果之和。在选择防老剂时，这是希望得到的并用体系。根据产生协同作用的机理不同，又可分为杂协同效应和均协同效应。如果同一防老剂分子上同时具有按不同机理起作用的基团时，则称为自协同效应。

(1) 杂协同效应　将两种或两种以上按不同机理起作用的防老剂并用所产生的协同效应，称杂协同效应。链断裂型防老剂与破坏氢过氧化物型防老剂并用所产生的协同效应，属杂协同效应。其他如链断裂型防老剂与紫外线吸收剂、金属离子钝化剂及抑制臭氧老化的防老剂等之间的协同同效应，也属于杂协同效应。

表 2-53 为防老剂 2246 及防老剂 4010 与防老剂 DLTDP（硫化二丙酸二月桂酯）在过氧化二异丙苯（DCP）硫化的天然橡胶中所产生的协同效应。据报道，防老剂 D 与防老剂 TNP［三(壬基苯基)亚磷酸酯］或防老剂 DSTP［硫代二丙酸二(十八酯)］也可产生协同效应。在链断裂型防老剂与 TMTD 无硫硫化胶中所产生的二硫代氨基甲酸锌之间，以及链断裂型防老剂与在 EV 或 SEV 硫化胶中所生成的苯并噻唑的锌盐之间，也发现有很强的协同效应。在聚烯烃中广泛使用的具有协同效应的防老剂并用体系是 DLTDP 与防老剂 264 的并用。这一体系具有很强的实用价值，因为这两种成分都是无毒性稳定剂，经美国食品和药物检

验局批准可用于食品包装材料。

表 2-53 防老剂在硫化 NR 中的防护效果

防老剂	未老化		125℃×2d 老化后	
	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa
防老剂 2246(2%)	18.0	0.77	0.8～1.8	0.21
防老剂 DLTDP(2%)	18.0	0.77	5.3	0.47
防老剂 4010(1%)	15.4	0.75	4.5	0.48
防老剂 2246(0.5%)	—	—	—	—
防老剂 DLTDP(0.5%)	17.0	0.66	6.0	0.47
防老剂 2246(0.5%)	—	—	—	—
防老剂 DLTDP(0.5%)	19.6	0.78	12.4	0.49

链断裂型防老剂与破坏氢过氧化物型防老剂并用能产生协同效应的原因是破坏氢过氧化物型防老剂分解氧化过程中所产生的氢过氧化物为非自由基，减少了链断裂型防老剂的消耗，使其能在更长的时期内有效地发挥抑制作用。同样，链断裂型防老剂可以有效地终止产生链传递的自由基，使氧化的动力学链长（每个引发的自由基与氧反应的氧分子数）缩短，仅生成少量的氢过氧化物，从而大大减慢了破坏氢过氧化物型防老剂的消耗速率，延长了其有效期。因此，在这样的并用体系中，两种防老剂相互依存，相互保护，共同起作用，从而有效地使聚合物的使用寿命延长，防护效果远远超过各成分的效果之和。

(2) 均协同效应 两种或两种以上的以相同机理起作用的防老剂并用时所产生的协同效应称为均协同效应。

两种不同的链断裂型防老剂并用时，其协同作用的产生是氢原子转移的结果，即高活性防老剂与过氧自由基反应使活性链终止，同时产生一个防老剂自由基，此时低活性防老剂向新生的这个高活性防老剂自由基提供氢原子，使其再生为高活性防老剂。这些能提供氢原子的防老剂是一种特殊类型的防老剂，一般称为抑制剂的再生剂。两种邻位取代基位阻程度不同的酚类防老剂并用，两种结构和活性不同的胺类防老剂并用，或者一种仲二芳胺与一种受阻酚并用都会产生良好均协同效应。

邻位取代基位阻程度不同的酚类防老剂并用时，能够避免邻位取代位阻较小的苯氧自由基引发聚合物氧化，这也是其产生协同效应的原因之一。

有些物质单独使用时没有防护效果，但与某些防老剂并用时，可像前述的均协同效应机理一样，作为再生剂产生协同效应。如二烷基亚磷酸酯可与某些酚类防老剂起作用。2,6-二叔丁基苯酚也可作为再生剂，与某些链断裂型防老剂并用产生协同效应。

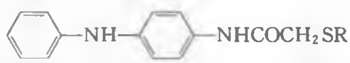
两种防老剂除按这种再生机理产生协同效应外，如果某一种或两种防老剂还具有过氧化物分解剂的功能，则可获得更高的协同效应。例如苯环上连有取代基的苯酚与像 β,β-二苯基乙基单硫化物那样的 β 活化的硫醚并用时，可在很长的时期内显示非常有效的链断裂型防老剂的作用。这是由于 β 活化的硫醚提供氢原子使酚类防老剂不断再生，同时这种硫醚还可以破坏氢过氧化物，并且在破坏氢过

氧化物生成亚砜后分解的衍生物也有助于酚类防老剂的再生。

(3) 自协同效应 当同一防老剂可以按两种或两种以上的机理起抑制作用时，可产生自协同效应。最常见的一个例子是既含有受阻酚的结构，又含有二芳基硫化物结构的硫代双酚类防老剂。例如 4,4′-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)既可以像酚类防老剂那样终止链传递自由基，又可以像硫化物那样分解氢过氧化物。前面讨论的二硫代磷酸盐、巯基苯并噻唑盐、二硫代氨基甲酸盐及巯基苯并咪唑盐，除破坏氢过氧化物外，还可以清除过氧自由基。例如不同的锌盐在30℃时清除过氧自由基的顺序为：黄原酸锌＞二硫代磷酸锌＞二硫代氨基甲酸锌。有机硫化物在抑制氧化过程中，也有终止过氧自由基的能力。当然，这些金属盐及有机硫化物的链断裂作用对整个抑制氧化过程的贡献是比较小的，主要的作用还是分解氢过氧化物。

另外，某些胺类防老剂除起到链终止作用外，还可以配合金属离子，防止金属离子引起的催化氧化，甚至具有抑制臭氧化的能力。二烷基二硫代氨基甲酸的衍生物既有金属离子钝化剂的功能，又有过氧化物分解剂的功能。二硫代氨基甲酸镍不仅可以分解氢过氧化物，而且还是一种非常有效的紫外线稳定剂。所有这些，都产生自协同效应。

由于硫黄硫化胶中含有高浓度的单硫、双硫及多硫交联键，因而含硫防老剂在这种硫化胶中产生的自协同效应不太明显。然而当 R 为氢原子，结构如下式的化合物与不饱和橡胶反应连接到橡胶大分子上后（此化合物中的 R 为橡胶大分子），所显示出的抑制氧化效果优于防老剂 *N*-异丙基-*N*-苯基对苯二胺（防老剂 4010NA 或防老剂 IPPD）。



当 R 为 H 原子时，结构如上式的化合物（BHBM）与丁腈橡胶反应连接到大分子上后（R 变为丁腈橡胶大分子），也显示出自协同效应，抑制氧化的效果好于防护效能很好的 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体（防老剂 RD）。

参考文献

[1] 约翰·迪克 S 主编．橡胶技术配合与性能测试．游长江，贾德民等译．北京：化学工业出版社，2007.

[2] 约翰·萨默 G 主编．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.

[3] 周学良．橡塑助剂．北京：化学工业出版社，2002.

[4] 韩长日．宋小平．橡塑添加剂生产与应用技术．北京：中国石化出版社，2007.

[5] 王艳秋．橡胶材料基础．北京：化学工业出版社，2006.

[6] 聂恒凯．橡胶材料与配方［M］．北京：化学工业出版社，2004.

[7] 梁诚．橡胶防老剂 RD 生产现状与市场分析．橡胶助剂工业，2011，4：55-59.

[8] 游长江，贾德民，曾幸荣．橡胶工业手册：试验与检验（第 3 版）．北京：化学工业出版社，2012.

第3章 黏合体系

3.1 概述

许多橡胶制品，如轮胎、胶管、胶带等，是骨架材料增强的复合材料制品。为了使产品性能优良，经久耐用，必须确保橡胶和骨架材料（人造丝、尼龙、聚酯、芳纶、钢丝等）之间产生牢固的黏合。黏合水平的高低，在一定程度上决定了产品的性能和使用寿命。

这种能增进橡胶和各种骨架材料之间黏合性能的配合剂，称为黏合剂或黏合增进剂。

黏合剂是一类高活性反应型助剂，通过硫化反应和黏合反应，它在橡胶配方中可以促进橡胶与化学纤维帘线或镀黄铜钢丝帘线在黏合界面上形成异质材料之间的化学键合。

黏合增进剂又称为黏合促进剂，是一类自身不直接产生材料之间的物理吸附作用和化学键合作用，但能促进黏合作用发生的助剂。在直接黏合体系中，常用钴盐作为黏合增进剂。

3.1.1 概念

在橡胶工业中，黏合是指橡胶与同质或异质材料表面相接触，靠范德华力的物理作用或键合力的化学作用所产生的结合。通常，把能够将材料相邻表面结合一体的物质称作黏合剂。实际上，黏合和黏合剂是广义的概念，在叫法上就有胶黏剂、黏结剂、黏着剂、键合剂、黏合促进剂和增黏剂多种，十分混乱。严格地说，真正意义上的黏合剂应当分成胶黏剂和键合剂更为确切。

3.1.1.1 胶黏剂

胶黏剂（adhesive）通常包括胶水、胶糊、胶泥、胶黏带等多种类型。胶黏剂产品大多是由黏料（橡胶、树脂）、固化剂、稀释剂和其他助剂配制成的混合物，其中黏料是主要成分。如果所用黏料中的橡胶和树脂具有反应活性，则称作反应型胶黏剂，如反应型丁腈橡胶胶黏剂、氯丁橡胶胶黏剂等。与之相反，所用黏料中的橡胶和树脂不具有反应活性（至少在使用温度下不可能起反应），则称作非反应型胶黏剂，如胶水、胶黏带等。胶黏剂通常采用喷、涂、贴等工艺达到黏合目的。在两个材料表面之间形成以黏料为主成分的中间黏合层是胶黏剂黏合作用的重要特征。

3.1.1.2 键合剂

在轮胎、输送带、胶管等橡胶制品加工中，要配加一种或多种具有反应活性的化学物质，该物质在硫化温度下可以发生橡胶与纤维织物或钢丝骨架材料的化学键合，这类化学物质就是键合剂（bonding agent），习惯上称为黏合剂。由于这类黏合剂是在混炼胶料时随其他助剂一起直接加入胶料中，因此又称添加型直接黏合剂，如亚甲基给予体-间苯二酚给予体-白炭黑（hexamethoxymethylmelamien-resorcinol-hydrated silica 或者 hexamethylenetetramien-resorcinol-hydrated silica），即间-甲-白黏合体系或 HRH 黏合体系。这种键合型黏合剂，在产生结合的两个材料的表面上并不存在以黏合剂为主成分的中间层，只存在黏合剂成分经反应生成新物质并在橡胶与骨架材料之间形成的化学键合特征。

3.1.1.3 黏合促进剂

自身不直接产生材料之间的物理吸附作用或化学键合作用，但是能够促进黏合作用产生的化学物质称作黏合促进剂或黏合增进剂（adhesion promoted agent），如有机钴盐在橡胶与镀黄铜钢丝帘线黏合过程中显示的促进黏合的作用。这种黏合促进剂也是作为配合剂直接加入胶料中，并在硫化温度下达到两种材料相互结合，习惯上也称作黏合剂。在直接黏合体系中，常用钴盐作为黏合增进剂。

3.1.1.4 浸渍黏合剂

将间苯二酚、甲醛和胶乳三组分的苛性碱乳液通过浸渍工艺附着在纤维织物表面黏合剂胶膜上，可以在硫化温度下产生橡胶与织物的化学键合，这种间苯二酚-甲醛-胶乳（resorcinol-formaldehyde-latex）浸渍液称为浸渍黏合剂或 RFL 浸渍黏合剂。为区别于添加型直接黏合剂，又被称为间接黏合剂。

3.1.1.5 增黏剂

增黏剂的英文是 tackifier，词根 tack 源于希腊语的“明暗不清”之意，技术术语语意为“黏性”。

黏性是材料的一种表面性质。在橡胶工业中，黏性被定义为两个同质胶片在小负荷、短时间压合后剥离开来所需的力或所做的功。对于轮胎加工，如果未硫化胶片缺乏黏性，必须要在胶片上涂刷汽油或胶浆使之增加黏性，才能把不同配方的胶片黏合一体，直至成型。

在橡胶工业中，将能够增加未硫化胶黏性的化学物质称作增黏剂，如石油树脂、苯乙烯-茚树脂、古马隆树脂、非热反应型对烷基苯酚甲醛树脂等都是常用的橡胶增黏剂。增黏剂不是普通意义上的黏合剂，因为两者不仅词义表达不同，而且其定义和评价方法也有着本质的区别。在应用技术上，黏合剂用于橡胶纤维、橡胶-金属、橡胶-塑料等的黏合，界面产生化学键合，属于功能性助剂；而增黏剂只是在多层橡胶制品加工过程中增加胶料的表面黏性，以便于胶层间粘贴加工，界面产生物理吸附，属于加工助剂。

3.1.2 分类

在橡胶加工中，根据不同的橡胶制品（如轮胎、输送带、平型传动带、胶管以及各种橡胶-金属复合制品），即不同的被粘材料，将采用不同类型的黏合剂。这些黏合剂的分类见表 3-1。

表 3-1 橡胶黏合剂的分类

<table>
<tr><th colspan="2">类 型</th><th>品 种</th><th>黏合材料</th></tr>
<tr><td rowspan="3">干胶直接黏合剂</td><td>钴盐体系</td><td>环烷酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴、硬脂酸钴</td><td rowspan="3">橡胶-织物、橡胶-黄铜、橡胶-锌</td></tr>
<tr><td>间-甲-白-钴体系</td><td>间：R、RS、RS-11、RH、RE、RF、R-80 等
甲：HMTA、A、RA、AB-30、Rq、RC、H-80 等
白：白炭黑
钴：有机钴盐</td></tr>
<tr><td>三嗪黏合剂</td><td>TRA、TZ</td></tr>
<tr><td colspan="2">乳胶浸渍黏合剂</td><td>封端型异氰酸酯-RFL 浸渍黏合体系、Pexul-RFL 浸渍黏合体系、RFL 浸渍黏合体系</td><td>橡胶、织物</td></tr>
<tr><td colspan="2">胶黏剂</td><td>天然橡胶胶黏剂
丁苯橡胶胶黏剂
丁腈橡胶胶黏剂
氯丁橡胶胶黏剂
丁基橡胶胶黏剂
异氰酸酯胶黏剂</td><td>橡胶、织物、金属、木材、混凝土</td></tr>
</table>

3.1.3 黏合力

黏合的两种材料通过界面的相互作用产生黏合力，由这种黏合力将两种材料粘接一体。黏合力的性质取决于黏合剂和被粘材料的化学结构，分主价键力和次价键力。主价键力即化学键合力，存在于原子或离子之间，包括离子键、共价键和金属键。次价键力即分子间作用力，包括取向力、诱导力、色散力（以上诸力合称为范德华力）和氢键。

3.1.3.1 化学键力

(1) 离子键 又称电价键，依靠正、负离子间的静电引力而产生的一种化学键。由原子间通过价电子转移而形成。而方向性和饱和性。其强度与正、负离子电价的乘积成正比，与正、负离子间的距离成反比。

(2) 共价键 又称原子键，一般指由两个原子通过共用电子对而产生的一种化学键。每一个共用电子对产生一个共价键。如果电子对是两个原子平均共有的，则称作非极性共价键。如果电子对不是平均共有，而是偏属于某一原子的，

则称作极性共价键。极性共价键因其与电子对偏属程度不同，而具有不同程度的极性。如果两个原子形成共价键所需要的共用电子对由其中一个原子单独供给，这种特殊的共价键称作配价键。

(3) 金属键 金属原子依靠流动的自由电子相互结合形成金属键。无论金属或合金，在其晶体或熔融体中，金属原子的自由电子（由原子上脱落下来的电子）都可移动或流动形成金属键。

各种主价键的键能的数值见表3-2。主价键具有较高的键能。在黏合界面上，如能引入主价键连接，其黏合强度将有显著提高。

表3-2 各种主价键的键能

主价键种类	离子键	共价键	金属键
键能/(kJ/mol)	585.2～1045	62.7～710.6	112.86～346.94

3.1.3.2 分子间作用力

(1) 取向力 极性分子永久偶极之间产生的引力。取向力与分子的偶极矩（分子内正、负电荷中心间距离与所带电荷的乘积）的平方成正比，与两分子距离的六次方成反比。分子的极性越大，分子之间距离越靠近，产生的取向力就越大。取向力与绝对温度成正比。绝对温度越高，分子的取向力越弱。

(2) 诱导力 分子固有偶极和诱导偶极之间的静电引力。而诱导偶极的产生，是由极性分子和非极性分子相互靠近时，极性分子固有偶极的电场作用使非极性分子的电子云吸向偶极的正端，非极性分子的分子云与原子核之间因诱导发生了相对位移，由此产生静电引力。诱导力与极性分子偶极矩的平方成正比，与被诱导分子的变形度成正比，与两分子间距离的六次方成反比。诱导力与温度无关。

(3) 色散力 色散力是分子色散作用产生的引力。所谓色散作用，是指分子内电子对原子核的瞬间不对称状态。由于电子是处于不断运动之中，正、负电荷中心的瞬时不重合状态总是存在的。由这种瞬时的不重合作用产生了瞬时偶极，瞬时偶极又诱导邻近分子产生瞬时诱导偶极。色散力与分子间距离的六次方成反比，与环境温度无关。低分子物质的色散力较弱，由于色散力具有加和性，所以高分子物质的色散力相当可观。非极性高分子物质中，色散力占全部分子作用力的80%～100%。

取向力、诱导力和色散力的共同点是随分子距离增大而急剧下降。上述力的有效距离在1nm左右，其作用过程没有方向性和饱和性。

(4) 氢键 化合物分子中，凡是和电负性较大的原子相连的氢原子都有可能再与同一个分子或另一个分子中电负性较大的原子相连接，这样形成的键称作氢键，能形成氢键的电负性原子（如N、O、F等）都具有较小的原子半径和共用电子对。氢键与普通键不同，其键长较长而键能较小，容易遭到破坏。氢键力的强弱与电负性原子的电负性有关。电负性越大，氢键力也越大。此外，电负性原

子的半径越小，邻近氢原子接近它的机会越多，其氢键力也越大。氢键可以发生在分子内（称分子内氢键），也可以发生在分子之间（称分子间氢键）。氢键力比主价键力小得多，但大于范德华力。氢键力有饱和性和方向性。

分子间作用力广泛地存在于所有的黏合体系中。分子间作用能见表 3-3。

表 3-3 分子间的作用能

次价键种类	氢键	色散力	取向力	诱导力
键能/(kJ/mol)	约 50.16	约 41.8	约 20.9	约 2.09

3.1.3.3 界面静电引力

当金属与非金属材料（如高分子胶黏剂）紧密接触时，由于金属对电子的亲和力低，容易失去电子，而非金属材料对电子的亲和力高，容易得到电子，所以电子可以从金属移向非金属材料，使黏合界面两侧产生接触电势，由此形成双电层而产生了静电引力。除了这种金属-非金属材料相互接触能够形成双电层外，一切具有电子给予体和电子接受体性质的两种材料接触时，都可能产生界面静电引力。

3.1.3.4 机械作用力

从物理化学观点看，机械作用不是产生黏合力的因素，只能认为因摩擦能增进黏合效果。

3.1.4 黏合机理

3.1.4.1 胶黏剂的黏合机理

胶黏剂与被黏物形成的黏合，存在着三种理论解释。

(1) 吸附作用与吸附理论 该理论认为，粘接力主要产生于胶黏剂体系的分子作用。胶黏剂分子与被粘物表面分子的相互作用过程有两个阶段。第一阶段是液体胶黏剂分子借助于热布朗运动向被黏物表面扩散，使两者所有的极性基团或链节相互靠近。在此过程中，升温、施加接触压力、降低胶黏剂黏度等因素都有利于热布朗运动的加强。第二阶段是吸附力的产生。当胶黏剂与被粘物两种分子间的距离达到 0.9～1nm 时，两种分子便产生相互吸引作用，并使分子间的距离进一步缩短到能够处于最大稳定状态的距离。这种吸附理论正确地把粘接现象与分子力的作用联系起来。粘接力的大小与胶黏剂极性有关，但最主要的是取决于胶黏剂体系分子在接触区的稠密程度。

(2) 静电作用与静电理论 当胶黏剂-被粘物体系是由一种电子给予体-电子接受体的组合形式时，由于电子从给予体（如金属）转移到接受体（如聚合物），在界面区两侧形成了双电层。双电层电荷的性质相反，从而产生了静电引力。如果把被黏物剥离，就像分开电容器的两个极板一样，能产生电位差。电位差的数值随极板间隙的增大而升高，到了一定程度时便开始放电。在干燥环境中从金属表面快速剥离胶层时，可用仪器或肉眼观察到放电的光、声现象，这就证实了黏

合界面上静电作用的存在。但静电作用仅存在于能够形成双电层的黏合体系，因此不具有普遍性。被认为只有双层的电荷密度达到 $10^{21}C/cm^2$ 时，静电吸引力才能对黏合强度产生较明显的影响。而双电层迁移电荷产生电荷密度的最大值只有 $10^{19}C/cm^2$。因此，静电引力虽然确实存在于某些特殊的黏合体系，但绝不是对黏合起主导作用的因素。

(3) 扩散作用与扩散理论 两种聚合物在具有相容性的前提下，当它们相互紧密接触时，由于分子的布朗运动或链段的摆动会产生相互扩散现象。这种扩散作用是在聚合物-胶黏剂-聚合物上相互穿越界面进行的。扩散的结果导致界面的消失和过渡区的产生。黏合体系借助扩散作用形成了牢固的黏合结构。在黏合体系中，适当降低胶黏剂的分子量有助于提高扩散系数，改善黏合性能。如天然橡胶通过适当的塑炼降解，可显著提高黏合性能。聚合物分子链排列堆集的紧密程度不同，其扩散行为有显著不同。大分子内有空穴或分子间有空洞结构者，扩散作用就比较强。扩散作用还受到两聚合物的接触时间、黏合温度等因素的影响。一般是接触温度越高，时间越长，其扩散作用也越强，由扩散作用产生的黏合力就越高。

3.1.4.2 HRH 直接黏合体系

(1) 命名 在橡胶与纤维、织物、镀黄铜或镀锌铜丝等骨架材料的干胶黏合技术中，采用间苯二酚（resorcinol）或其衍生物作为间苯二酚给予体，六亚甲基四胺（hexamethylenetetramine）或六甲氧基甲基蜜胺（hexamethoxymethyl-melamine）作为亚甲基给予体，白炭黑（水合二氧化硅，hydrated silica）作为黏合增进剂，直接加入胶料中，由这三个组分组成间-甲-白黏合体系，国际上叫做 HRH 黏合体系。HRH 体系的黏合功能表现在间苯二酚与亚甲基化合物在硫化温度下反应，生成具有很强黏合活性的间苯二酚树脂，所以又称为间苯二酚树脂型黏合剂。

间-甲-白黏合体系是目前国内外制造轮胎、输送带、平型传动带、胶管的主要黏合剂品种。在我国，常用产品有以下几类。

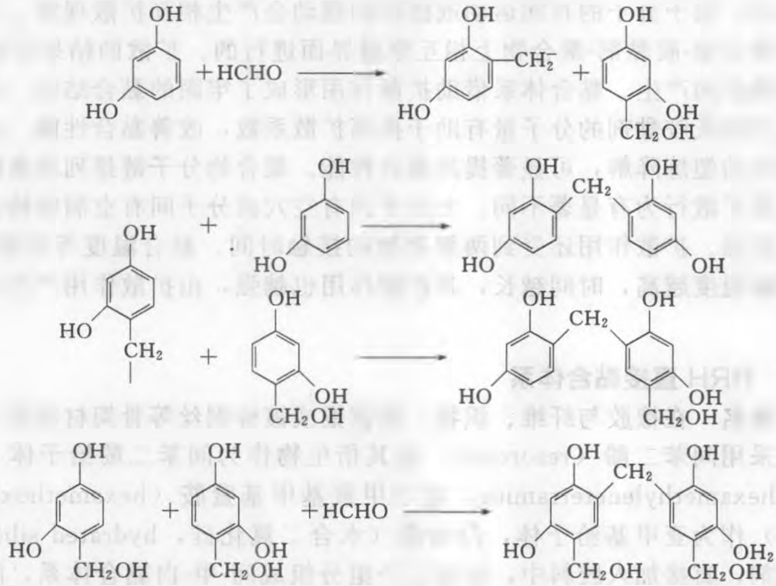
① 间苯二酚给予体　间苯二酚、间苯二酚复合物（R-80、RS、RS-11）、过量间苯二酚的预缩合树脂（RF、RE）、间苯二酚-六亚甲基四胺络合物（RH）。

② 亚甲基给予体　六亚甲基四胺（HMT）、六亚甲基四胺复合物（H-80）、六甲氧基甲基蜜胺（黏合剂 A）、六甲氧基甲基蜜胺复合物（RA、RA-50、RA-60、RA-65）。

HRH 体系黏合机理是一个包容多方面的理论问题。其中既有不同间苯二酚给予体与不同亚甲基给予体的匹配，并与不同橡胶的黏合理论，也有直接黏合的所谓干胶黏合理论和间接黏合的浸渍黏合理论。但是，可以认为，间-甲-白黏合机理的核心都是由间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有继续反应能力的黏合树脂，而这种树脂几乎同时再进行与纤维织物的以化学键合和分子间作用双重特征的黏合反应，以及与橡胶的以亚甲基桥和氧杂萘结构为特征的硫化反应。白炭黑因其粒子表面具有酸性硅烷醇结构，对间-甲

黏合树脂的生成起催化作用。也是由于白炭黑的酸性，延迟了硫黄的硫化反应，使硫化温度下进行的硫化反应与黏合反应同步，所以白炭黑是这两个反应的调节剂。

(2) 间苯二酚-甲醛树脂直接黏合机理 在碱性催化剂作用下，间苯二酚与甲醛反应生成活性间苯二酚-甲醛树脂，如 RF 树脂。也可以有间苯二酚与乙醛反应生成活性间苯二酚-乙醛树脂，如 RE 树脂。间苯二酚与甲醛反应如下。



实际上，能够继续进行黏合反应和硫化反应的间苯二酚-甲醛树脂具有网状结构（图 3-1）和线型结构（图 3-2）。

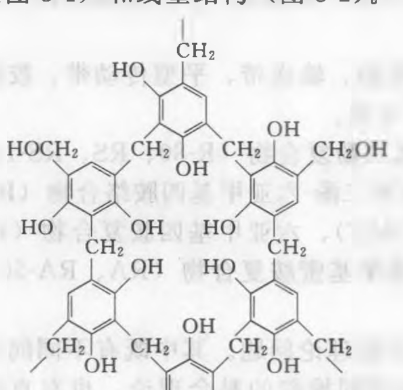


图 3-1 间苯二酚-甲醛型树脂的网状结构

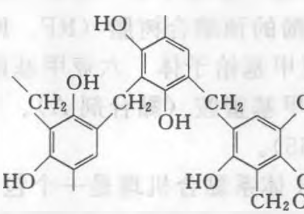
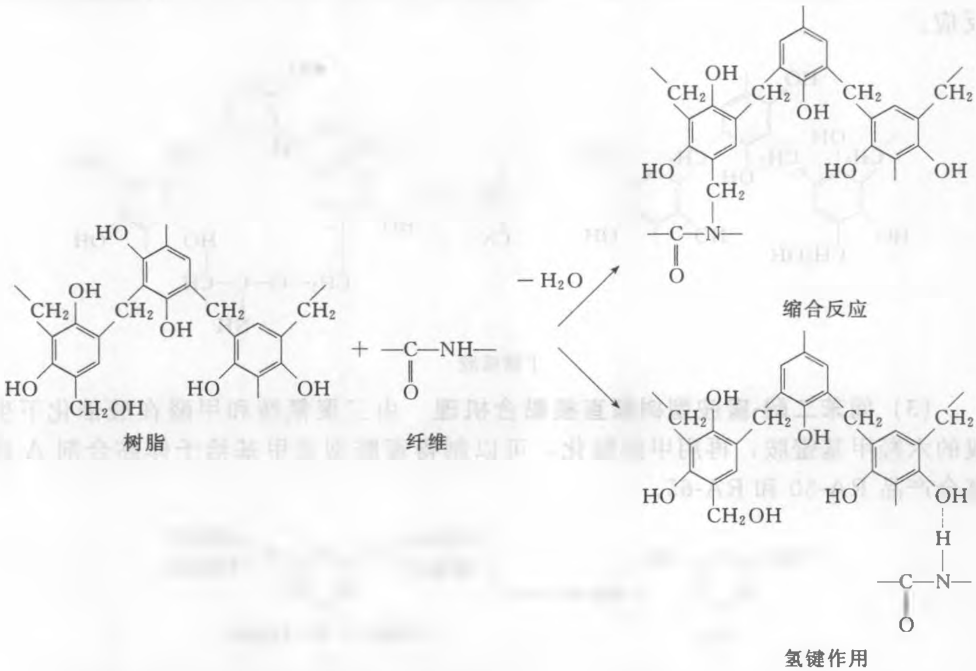


图 3-2 间苯二酚-甲醛型树脂的线型结构

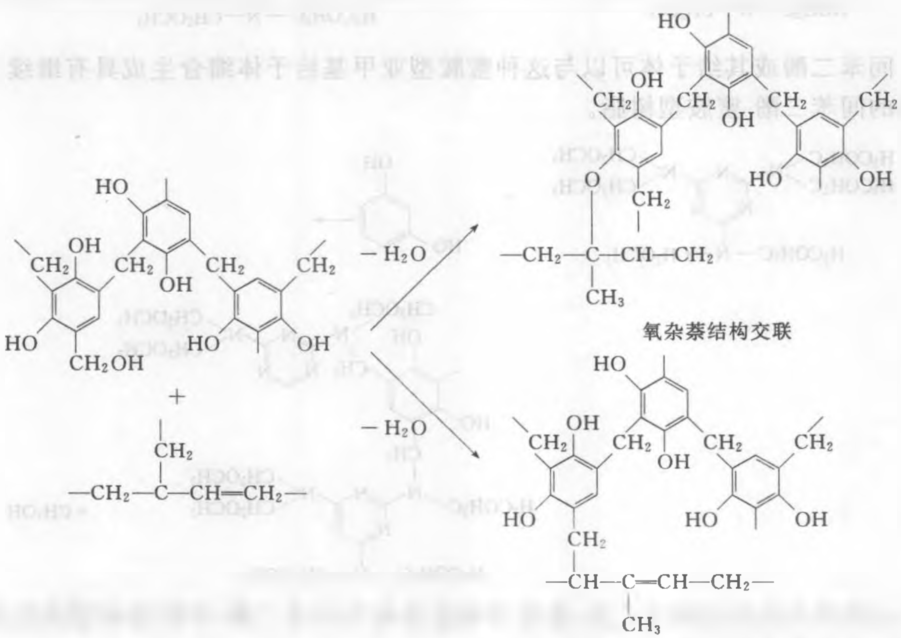
无论哪种间苯二酚-甲醛树脂，其羟甲基与聚酰胺纤维的酰氨基均会发生缩合反应，酚羟基的氧原子与酰氨基的氢原子形成氢键。间苯二酚树脂与纤维的黏

合反应如下。

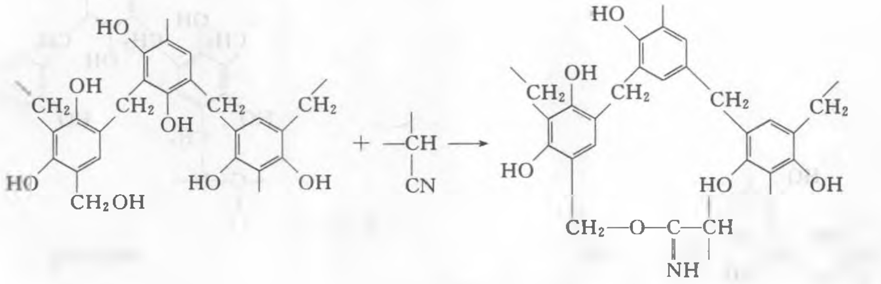


间苯二酚-蜜胺型树脂与聚酰胺纤维可以发生类似的黏合反应。

与此同时，间苯二酚-甲醛型树脂上的羟甲基可以通过缩水作用与二烯类橡胶的碳-碳双键缩合生成氧杂萘结构交联，与亚甲基缩合生成亚甲基交联：

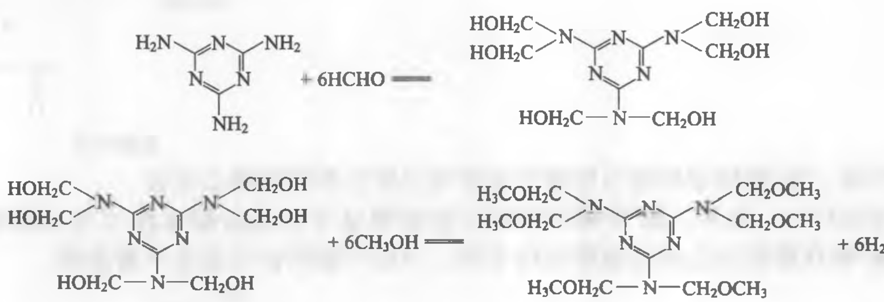


对于丁腈橡胶，间苯二酚-甲醛型树脂上的羟甲基可以与氰基进行加成反应。

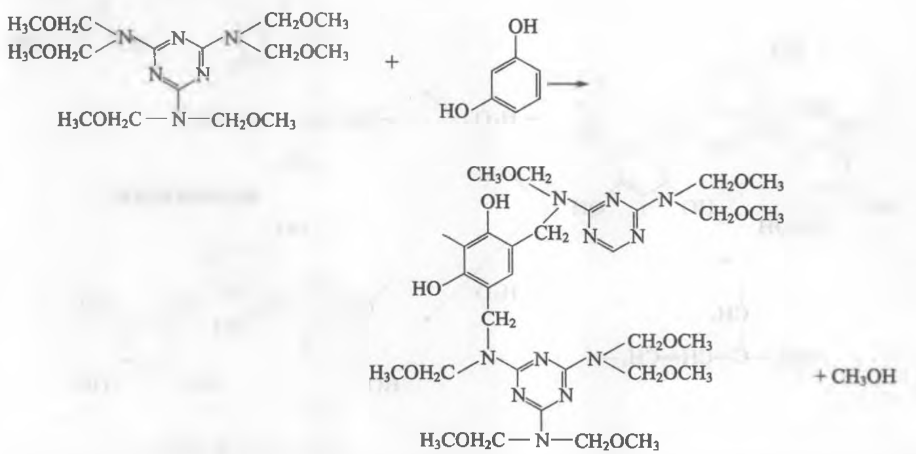


丁腈橡胶

(3) 间苯二酚-蜜胺型树脂直接黏合机理 由三聚氰胺和甲醛在酸催化下生成的六羟甲基蜜胺，再用甲醇醚化，可以制得蜜胺型亚甲基给予体黏合剂A或复合产品RA-50和RA-65。

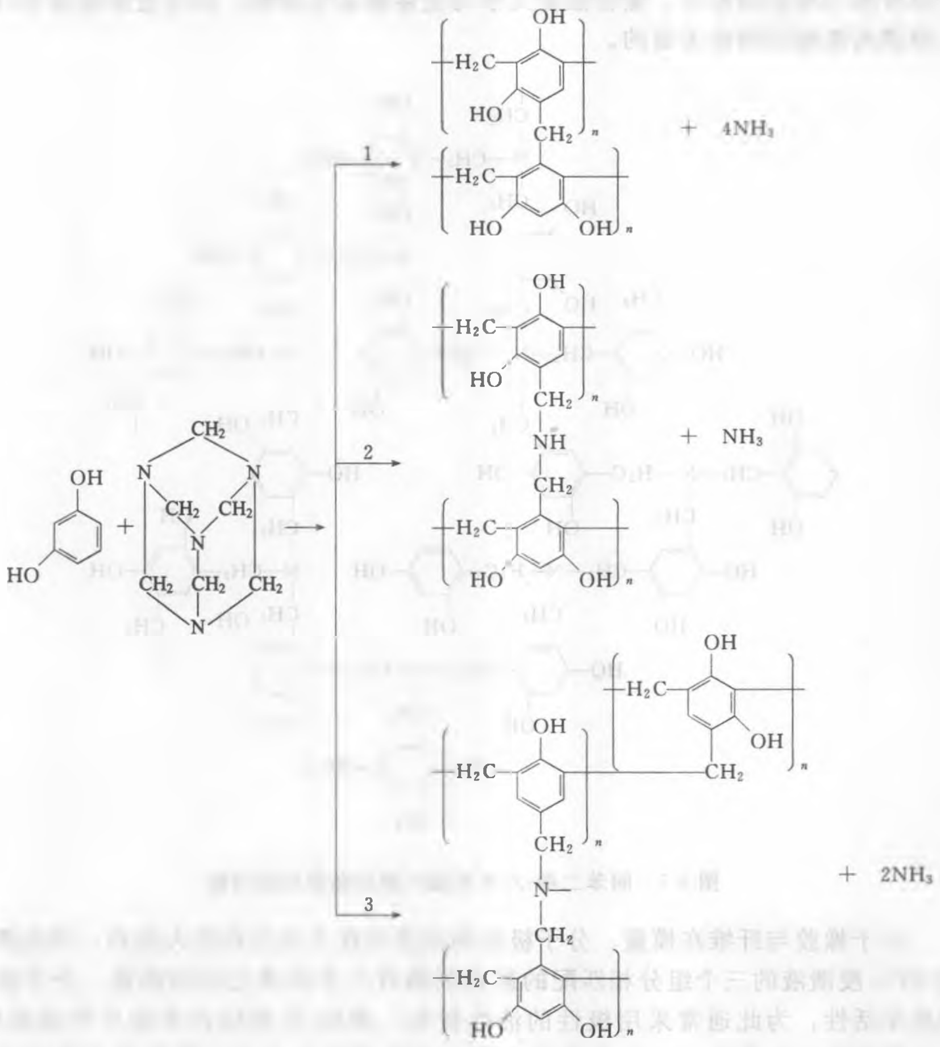


间苯二酚或其给予体可以与这种蜜胺型亚甲基给予体缩合生成具有继续反应能力的间苯二酚-蜜胺型树脂。



这种具有活性的间苯二酚-蜜胺型树脂具有与间苯二酚-甲醛型树脂类似的与纤维织物的黏合反应和与橡胶的硫化反应。

(4) 间苯二酚-六亚甲基四胺直接黏合机理　间苯二酚与六亚甲基四胺首先生成多种以含氮亚甲基结构特征的活性氨基间苯二酚型树脂。



如果提高硫化温度，更有利于 1 和 2 反应进行，生成具有典型的氨基亚甲基（$-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_2\\ |}}{N}-CH_2$）结构特征的树脂（图 3-3）。这种氨基间苯二酚-甲醛型树脂与间苯二酚-甲醛型树脂和间苯二酚-蜜胺型树脂一样，可以继续进行与纤维织物的黏合反应和与橡胶的硫化反应。

3.1.4.3　RFL 浸渍体系黏合机理

橡胶与纤维织物的黏合除间-甲-白（HRH）直接黏合法之外，还有间苯二

酚-甲醛-乳胶（resorcinol-formaldehyde-latex，RFL）浸渍黏合法，或者是直接法与浸渍法两种方法并用的黏合技术。RFL 浸渍法广泛用于尼龙聚酯、人造丝、玻璃纤维与橡胶的黏合，黏合强度几乎与直接黏合法相同。但是直接黏合法对于未浸渍的聚酯织物是无效的。

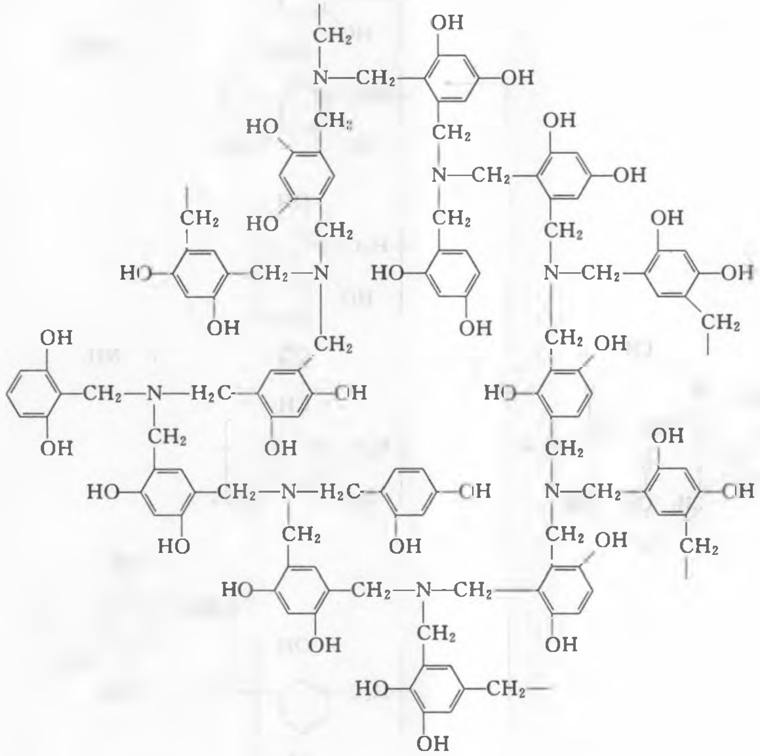
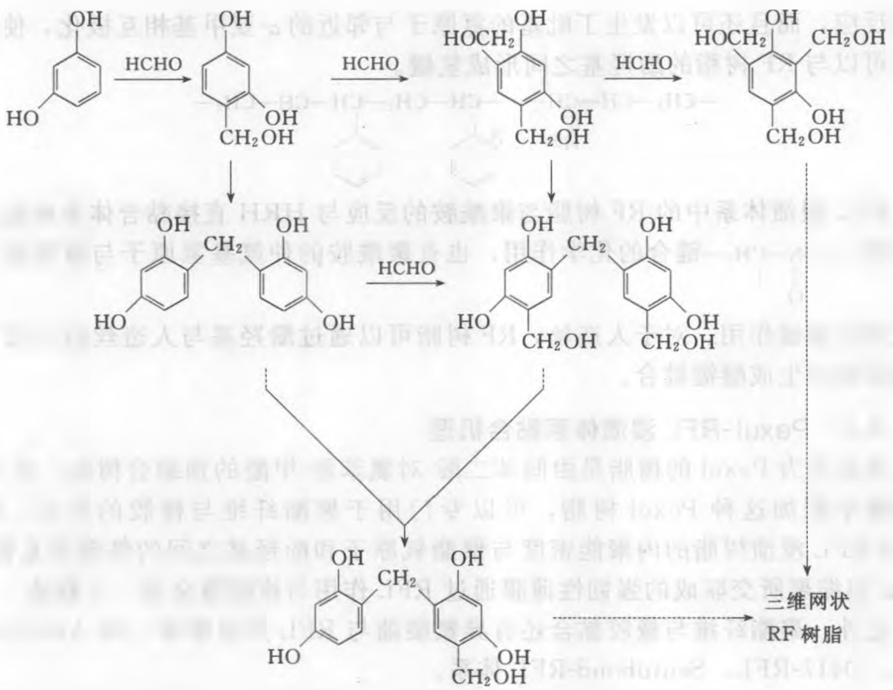


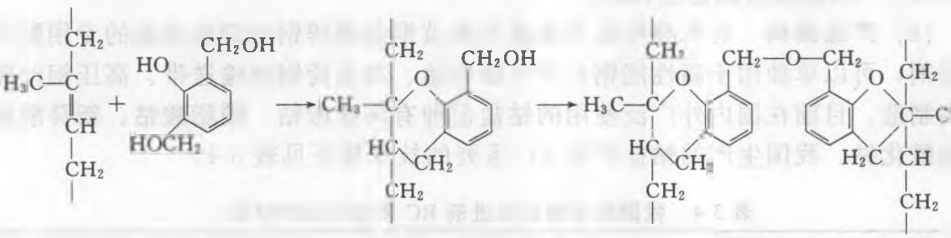
图 3-3 间苯二酚-六亚甲基四胺型黏合树脂结构

由于橡胶与纤维在模量、分子极性和化学活性方面存在很大差异，因此要求与 RFL 浸渍液的三个组分相匹配的黏合剂具有介乎两者之间的模量、分子极性和化学活性，为此通常采用极性的活性树脂。橡胶-织物结合界面尽可能柔软，具有类橡胶状的柔性。结合界面具有耐热和耐疲劳的性质，能形成三维网状结构，在高温高压下不流动，有韧性。RF（间苯二酚-甲醛）树脂组分在干燥过程中是流体，干燥后要有高韧性。

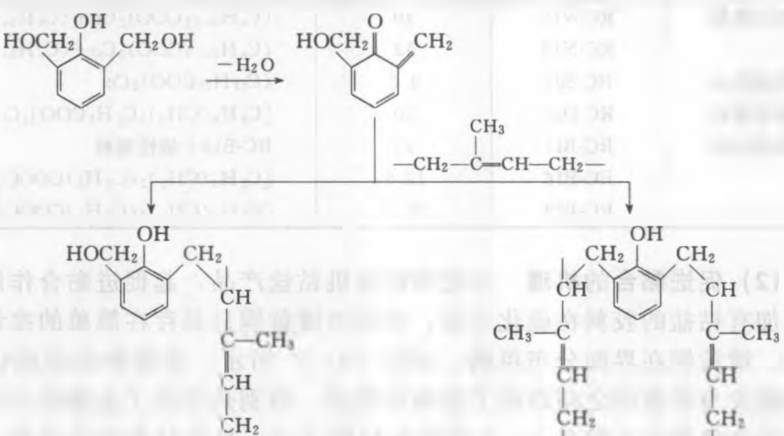
在 RF 浸渍液中，RF 树脂属于直接黏合剂，L（乳胶）提供柔性。这种具有高活性的酚醛树脂被吸附在胶乳表面上，再随胶乳向纤维织物扩散，被吸附在纤维的无定形区的表面。在浸渍的干燥过程中，可以推断间苯二酚与甲醛缩合生成含有羟甲基的间苯二酚，再由羟甲基自动氧化生成含有亚甲基和羟甲基的可溶性 RF 树脂，进而生成具有韧性和能够继续反应的三维网状 RF 树脂。RF 树脂的生成过程如下。



RF 树脂与橡胶产生化学键合，形成氧杂萘结构。

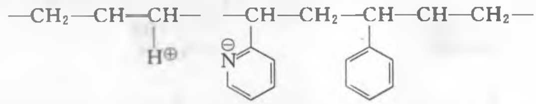


或者，通过羟甲基自动氧化成亚甲基醌后再进行化学反应：



如果在 RFL 浸渍液中的 L 不是普通胶乳，而采用丁吡胶乳，则不仅是发生

上述反应，而且还可以发生丁吡基的氮原子与邻近的α-亚甲基相互极化，使氮原子也可以与RF树脂的酚羟基之间形成氢键。



RFL浸渍体系中的RF树脂与聚酰胺的反应与HRH直接黏合体系相似，既有形成$-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\underset{|}{N}-CH_2-$键合的化学作用，也有聚酰胺的仲氨基氢原子与酚羟基氧原子之间的氢键作用。对于人造丝，RF树脂可以通过酚羟基与人造丝的六元环上的羟基脱水生成醚键键合。

3.1.4.4 Pexul-RFL浸渍体系黏合机理

商品名为Pexul的树脂是由间苯二酚-对氯苯酚-甲醛的预缩合树脂。在RFL浸渍液中配加这种Pexul树脂，可以专门用于聚酯纤维与橡胶的黏合。因为Pexul-RFL浸渍树脂的内聚能密度与聚酯氧原子和酚羟基之间的氢键相互协调，Pexul热缩聚所交联成的强韧性薄膜通过RFL作用与橡胶键合成一个整体。

此外，聚酯纤维与橡胶黏合还有异氰酸酯与RFL并用体系，如Aminimind-RFL、D417-RFL、Santobond-RFL体系。

3.1.4.5 钴盐促进黏合的作用

(1) 产品结构 有机酸钴盐是橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线或绳的专用黏合促进剂，可以单独用于高性能钢丝子午线轮胎、高负荷钢丝输送带、高压钢丝胶管的制造。目前在国内外广泛使用的钴盐品种有环烷酸钴、硬脂酸钴、新癸酸钴和硼酰化钴。我国生产的钴盐产品RC系列的技术特征见表3-4。

表3-4 我国钴盐黏合促进剂RC系列的技术特征

品 类	品 种	钴含量/%	化学结构
环烷酸钴	RC-N10	10	$(C_nH_{2n+1}COO)_2Co+(C_nH_{2n-3}COO)_2$
	RC-N12	12	$(C_nH_{2n+1}COO)_2Co+(C_nH_{2n-3}COO)_2Co$
硬脂酸钴	RC-S95	9.5	$(C_{17}H_{35}COO)_2Co$
新癸酸钴	RC-D20	20	$[C_5H_8(CH_3)_2C_2H_5COO]_2Co$
硼酰化钴	RC-B11	11	RC-B16+活性填料
	RC-B16	15.5	$[C_5H_8(CH_3)_2(C_2H_5)COOCo]_3B$
	RC-B23	22.5	$[C_5H_2(CH_3)_2(C_2H_5)COOCo]_3B$

(2) 促进黏合的机理 无论哪种有机钴盐产品，起促进黏合作用的都是钴离子。加有钴盐的胶料在硫化之前，橡胶与镀黄铜只是存在简单的接触，橡胶、氧化锌、镀黄铜在界面分布单调，如图3-4(a)所示。待胶料完成硫化后，可以观测到橡胶与镀黄铜之间形成了新的物质层，特别是形成了金属硫化物层，即不可化学计量的硫化亚铜层Cu_xS和硫化锌层ZnS，其中只有硫化亚铜Cu_xS才是真正的黏合结构层。因为只有硫化亚铜Cu_xS才具有继续反应的活性，它可以扩散

到界面层并通过硫桥与橡胶硫化物 Rub-S_y 生成硫化亚铜-橡胶硫化物 Cu_xS-S_y-Rub 形式的化学键合，即产生了橡胶与镀黄铜的黏合反应，如图 3-4(b) 所示。

从图 3-4 可见，在橡胶与镀黄铜的黏合键中并没有钴原子或羧基结构。有机钴盐中的二价钴离子只是对活性硫化亚铜 Cu_xS 的生成起促进作用，即有机钴盐促进黏合的作用。在硫化温度下，黏合反应与硫化反应必须协同进行。反应历程如下。

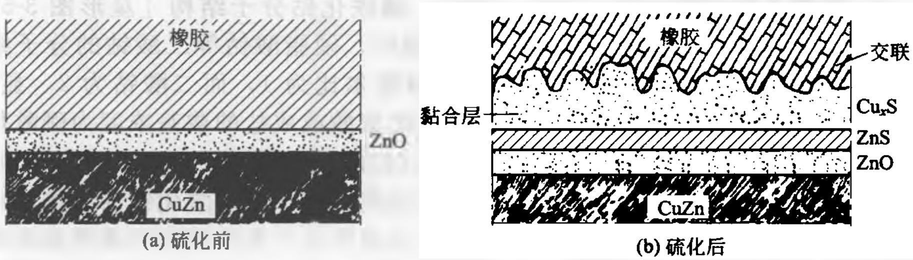


图 3-4　有机钴盐对橡胶与镀黄铜黏合的促进作用

橡胶与硫黄的硫化反应：

$$Rub + S_y \xrightarrow{\text{促进剂}} Rub\text{-}S_y$$

$$Rub\text{-}S_y + Rub \longrightarrow Rub\text{-}S_y\text{-}Rub$$

橡胶与镀黄铜的黏合反应：

$$CuZn + 2S \xrightarrow{Co^{2+}} Cu_xS + ZnS$$

$$Cu_xS + Rub\text{-}S_y \longrightarrow Cu_xS\text{-}S_y\text{-}Rub$$

(3) 黏合的控制　对于橡胶与镀黄铜的黏合关键是控制硫化与黏合两个反应的协同作用，主要控制因素如下。

① 控制硫黄用量　在胶料中必须配加高量硫黄，以满足硫化和黏合两个反应对硫黄的需要，硫黄的配合量一般为 5～7 质量份。与此同时，还必须配用迟效性促进剂，否则会使硫化反应超前和过度，影响橡胶与镀黄铜的化学键合。

② 控制硫化亚铜 Cu_xS 的生成速率　如果生成速率过快，活性硫化亚铜会继续反应，生成二价的非活性硫化铜 CuS，会直接影响橡胶与镀黄铜的化学键合。要控制硫化亚铜 Cu_xS 的生成速率，应当选用合适的有机钴盐产品和配合量。由于不同的钴盐溶解性不同，释放金属钴离子的速率也不同。通过测定 130℃下各种钴盐在含有硫化体系助剂的 α-甲基苯乙烯溶液中的溶解性和生成硫化铜的速率可知，不同的钴盐释放出钴离子的速率也是不同的。各种钴盐的反应活性顺序为：硼酰化钴＞新癸酸钴＞环烷酸钴＞硬脂酸钴。

由于硼酰化钴和新癸化钴产品中金属钴含量高，反应活性高，具有良好的耐湿热和耐盐水的优点，在国内外获得广泛应用。经验表明，硼酰化钴、新癸化钴、环烷酸钴、硬脂酸钴都是橡胶与镀黄铜的有效黏合促进剂，但是无论哪种钴盐都必须严格控制胶料中的金属钴的含量，通常是橡胶烃质量的 3%。若胶料中钴离子含量过高，不仅促进生成大量非活性硫化铜 CuS，而且会催化橡胶烃加速老化。钴离子含量过低，黄铜难于激活与硫黄生成活性硫化亚铜 Cu_xS，以致不

能获得良好的黏合。

③ 控制黄铜镀层的铜锌比　铜原子化学性质活泼，钢丝镀纯铜使生成硫化铜的反应剧烈，难于控制。黄铜中的锌不仅与铜的合金具有满足作为橡胶用金属骨架材料的动态力学性质，而且是铜的稀释剂，可以调节黄铜的反应活性。所以，对于不同的橡胶-镀黄铜制品，选择具有合适铜锌比的镀黄铜金属骨架材料也是必要的。

(4) 硼酰化钴的耐蚀性　在图 3-5 中，硼酰化钴分子结构［星形图 3-5(a) 和三角形图 3-5(b)］与普通癸酸钴、环烷酸钴、硬脂酸钴等二酸钴的分子结构［图 3-5(c)］相比，硼酰化钴分子中的酸/钴摩尔比为 1，而二酸钴为 2。显然，在含等物质的量的金属钴的胶料中，二酸钴的成酸或成盐的羧基浓度为硼酰化钴的两倍，所以硼酰化钴有优异的耐蚀性。通过加热测定含有钴盐的丁醇/水溶液对定量镀黄铜钢丝的失重率可知，环烷酸钴的腐蚀速率是硼酰化钴的 3 倍。对于硼酰化钴的这种缓蚀作用，可以归因于无论是星形或三角形结构的硼酸基都具有两性作用。在热激发下，解离出来的硼酸基“沉淀”在镀黄铜或镀锌钢丝周围的胶料中，吸收酸或碱性介质、盐分或水分，可以保持胶料的 pH 值在 7～9 之间，具有缓冲剂和抑止剂的作用，以此阻止腐蚀作用的发生。

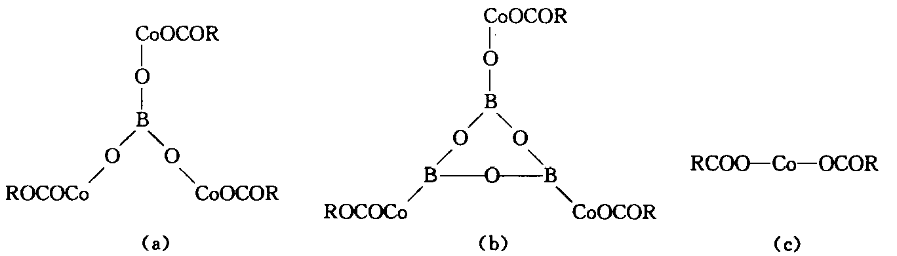


图 3-5　钴盐黏合促进剂的分子结构

3.1.5 白炭黑在黏合中的作用

3.1.5.1 白炭黑的化学结构

白炭黑即二氧化硅，分子式为 $SiO_2 \cdot nH_2O$。白炭黑粒子实际上是通过氢键作用相互吸附在一起的聚集结构，并具有三维点阵的结构性。其聚集态的形成机理如图 3-6 所示。

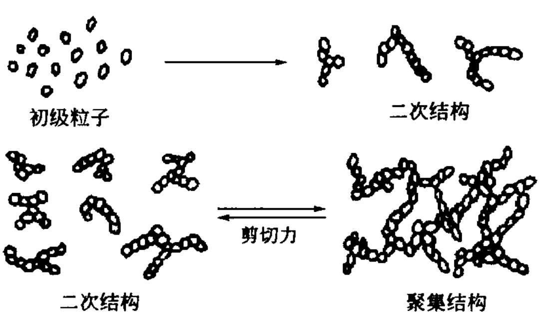


图 3-6　白炭黑的形态变化机理

从白炭黑粒子表面化学模型知道，其表面有硅氧烷结构、间隔羟基结构和相邻羟基结构。实际上，白炭黑粒子表面是一个反应活性很强的以硅烷醇结构为特征的酸性表面，如图 3-7 和图 3-8 所示。

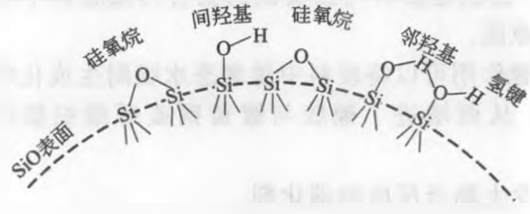


图 3-7 白炭黑粒子的表面化学模型

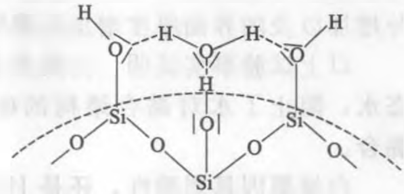


图 3-8 白炭黑粒子表面的氢键作用

3.1.5.2 白炭黑在黏合中的作用

关于白炭黑对橡胶与镀黄铜或纤维织物的黏合作用，可以从试验看出。在加白炭黑的胶料中，有意通过白炭黑粉料表面吸附 3%～10%的水。结果发现，尽管各个胶料的含水量有如此大的差异，但是橡胶与镀黄铜的黏合力却无多大差别；与之相反，在不加白炭黑的胶料中，虽然含水量只有 0.4%，却导致黏合强力剧烈下降。因此，可以认为，这种未加白炭黑的胶料，尽管含水量不大，但是由于它们大部分是以游离态水存在，而且富集在橡胶与镀黄铜之间的界面上，产生催化作用，形成了若干活性物质，而这些活性物质一方面与界面胶料中的硫黄反应；另一方面与铜反应生成不起黏合反应的硫化铜（CuS），因而导致了橡胶与镀黄铜的黏合强力下降。而在配加白炭黑的胶料中，水分被吸附于白炭黑粒子的活性表面，与硅烷醇产生氢键作用，最终以化学态水存在。由于这是靠氢键作用将水束缚并均匀分布于整个胶料中，这就大大减少了水在镀黄铜界面上的富集，阻止了水对黏合结构的破坏。

另外，在进行 XPS 法（X 衍射光谱法）试验时，用氩离子轰击含 HRH 体系黏合剂胶料与镀黄铜的黏合界面时发现，干胶料和含水 1%的湿胶料经过硫化反应后，两者的界面层的组成和厚度都发生了极大的差异。湿胶料界面层的厚度为干胶料的 6 倍，并且界面上没有或很少有硫化锌（ZnS）生成，而是形成了大量的氧化锌（ZnO）。同时，还观察到 Cu、Zn、S 在干或湿胶料中的电子束缚能差异甚微。这就是说明，在湿胶料中水的净效应表现为所生成的大量氧化锌对界面层的增厚起了促进作用。对两种胶料界面层的反应产物及其厚度的分析结果表示如下。

干胶料：

$$CuZn+S_8 \longrightarrow \left| \begin{array}{c|c} ZnS & Cu_xS \\ 20nm & 80nm \end{array} \right|$$

湿胶料：

$$CuZn+S_8+H_2O \longrightarrow \left| \begin{array}{c|c} ZnO & Cu_xS \\ 200nm & 400nm \end{array} \right|$$

显然，在湿胶料中，锌与水的反应活性超过了锌与硫的反应，结果无硫化锌（ZnS）生成，使胶料中的水分在镀黄铜表面生成大量的氧化锌（ZnO），并增加了界面层的厚度。实际测定还表明，湿胶料形成的 ZnO-Cu_xS 界面层的抗张力总比干胶料形成的 ZnS-Cu_xS 界面层低。这就是胶料与镀黄铜的黏合力随胶料中水分增加以及随界面厚度增加而降低的原因。

以上试验事实证明，白炭黑因氢键作用可以将胶料中游离态水吸附生成化学态水，阻止了水对黏合结构的破坏，从而增进了橡胶与镀黄铜或纤维织物的黏合。

白炭黑因具弱酸性，还是 HRH 发生黏合反应的催化剂。

3.2 钴盐体系

在胶料配方中加入钴盐，能改善橡胶和金属材料之间的黏合性能。使用钴盐的黏合体系，称为钴盐黏合体系，或简称为钴盐体系。

钴盐是典型的黏合增进剂，它不形成新的钴化合物或黏合层，而是促进橡胶与镀铜钢丝表面形成硫化亚铜（Cu_xS），只有硫化亚铜才是真正的黏合层。它可以扩散到界面层，通过硫化形成硫化亚铜与橡胶硫化物的化学键合（Cu_xS-S_y-橡胶），导致橡胶与镀铜钢丝黏合。

在过去的 30 年中，钴盐黏合促进剂已在橡胶工业中获得广泛应用，并且在钢丝子午线轮胎、钢芯橡胶输送带、钢芯胶管和胶辊等制品中成为用来提高橡胶与镀铜钢丝之间黏合性能的一种最重要的方法。

20 世纪 50 年代中期，环烷酸钴、硬脂酸钴和树脂酸钴最初用于提高橡胶和铜的黏合，随后，由于许多实例证明这些钴盐可以克服树脂体系间苯二酚-甲醛-六亚甲基四胺所固有的缺点，因而在 60 年代末、70 年代初得到广泛的应用。

70 年代初，随着钢丝子午线轮胎的发展，钴盐体系的优异性能为人们所广泛接受，钴盐的应用也得到迅速增长。80 年代，英国 Manchem 公司推出 Manobond C-16 和 Manobond 680C（相当于国内的 KO-16T 和 KO-23T 黏合剂）硼酰化钴黏合促进剂，它们不仅可以取代传统的间-甲-白等直接黏合体系，而且在耐热氧、耐腐蚀、耐蒸汽、耐潮湿和耐盐水老化等性能上完全超过了传统的硬脂酸钴、环烷酸钴和二酸钴皂，因此，在橡胶工业中得到广泛的应用。

90 年代初，英国 Manchem 公司又推出了 Manobond740C（相当于国内的 KO-20）癸酸钴黏合促进剂，癸酸钴除了具有优异的黏合性能外，还具有良好抗老化性和耐湿热性，在世界范围的子午线轮胎生产中被广泛采用，它和硼酰化钴一起代表了当今黏合促进剂的主流与发展趋势。

现今世界上大多数主要轮胎公司都以钴盐体系作为橡胶和钢丝的主要黏合促进剂，钴盐黏合促进剂在胶料中的使用能适当提高胶料的焦烧安全性，同时含钴盐的胶料对钢丝表面的黄铜镀层的适应性也较好，橡胶与钢丝帘线的黏合性能可明显改善，钢丝表面的附胶量显著增多。法国米其林公司、美国固特异公司、美

国费尔斯通公司、英国邓禄普公司、日本普利司通公司等都采用钴盐黏合体系，国内的大部分轮胎企业也都采用该体系。

国际上已经商品化的钴盐品种很多，轮胎行业常用的钴盐主要有硬脂酸钴、环烷酸钴、新癸酸钴和硼酰化钴。它们是根据生产时所使用的酸而命名的。钴盐最初的生产与应用是从硬脂酸钴和环烷酸钴开始的，硼酰化钴和新癸酸钴是为了满足质量稳定性和降低成本的要求而出现的。各种钴盐中，综合性能最好的是羧基硼酰化钴，其分子中的钴和硼通过氧与有机成分连接起来。由于硼-氧-钴键很弱，钴能很快从分子中释出，大大提高了钴的活性。不同的钴盐在硫黄硫化体系中，释放钴的量和速率不同。各种钴盐的反应活性顺序排列为：硼酰化钴＞新癸酸钴＞环烷酸钴＞硬脂酸钴。

许多科技工作者就几种常用钴盐的使用性能已经做了大量的研究。研究表明，硼酰化钴的黏合力保持率高于二酸钴皂，这是因它们的结构设计不同所致。如硼酰化钴分子结构中含有 Co—O—B 弱结合键，硫化条件下，这种结合键很容易打开，解离活性钴，并迅速促成活性硫化亚铜（Cu_xS）的产生，进而形成黏合层，而二酸钴皂如硬脂酸钴在硫化时虽然也可促成活性 Cu_xS 的产生，但因分子结构所限，活性钴释出量和速率远不如硼酰化钴。由分子结构可知，硼酰化钴的脂肪酸含量低于硬脂酸钴等二酸钴，而脂肪酸对钢丝镀层的氧化薄膜有腐蚀性，脂肪酸含量越多，越不利于黏合。另外，硼酰化钴在硫化条件下的黏合性能有较好的保持作用，还释放出具有良性的活性硼酸基，硼酸基既有利于提高胶料的耐热性，又有利于提高胶料的耐腐蚀性，既可吸收碱性物质，又可吸收酸性物质。因此硼酰化钴对热、氧、蒸汽、湿气、酸、碱等老化条件下的黏合性能有较好的保持作用，但这种保持是相对的，而且残留于胶料中的过量的钴离子仍会对胶料的热氧化、热降解有促进作用。硼酸基的存在起到一定的防腐蚀作用，这些是二酸钴皂不具备的。所以，普遍认为，硼酰化钴相比于二酸钴皂具有较高的老化后黏合力保持率，在国内外获得广泛应用。

在橡胶与金属骨架材料黏合形成的过程中，由于硫黄与黄铜、硫黄与橡胶均发生反应，另外，钴盐在硫化过程中因促成硫化黏合层，也要消耗一定的硫黄，因此硫黄用量及与钴盐的最佳配合就显得更为重要。

有关研究表明，实现最佳黏合效果时，金属纯钴含量为 0.25～0.3 质量份。在这个范围内黏合力主要受硫黄质量份数变化的影响，且其随硫黄质量份数的增加而上升。超出这个范围后，黏合力则主要取决于钴盐的配合量。但不论高于或低于这个范围，黏合力均呈现下降趋势。因为高钴含量时，会突出钴盐中有机酸对镀铜钢丝帘线的腐蚀性；低钴含量时，则不能从钴盐中解离出足够的活性钴。

实现最佳黏合时的硫黄用量不能低于 3.5 质量份。由于低硫黄用量时会因生成硫化交联键而消耗相当量的硫黄，使得橡胶与黄铜黏合所需的硫黄量不足，造成界面的活性 Cu_xS 薄膜厚度减少，导致黏合力降低。这一点在硫黄变量对黏合力变化的影响上更为直观，并且当硫黄为 3～5 质量份时，硫黄与迟效性促进剂 NOBS 的比值为 4.375 时黏合活性最佳，这与有关文献所报道的硫黄与次磺酰胺

类促进剂的用量比例应大于或等于 4 的研究结果相吻合。

但硫黄配合量也不宜高于 8 质量份，否则，活性 Cu_xS 生成过快就会继续转化为没有黏合活性的 CuS，黏合力降低，热老化稳定性劣化，老化后黏合力保持率也降低。同时，硼酰化钴如加二氧化硅，对胶料黏合性能也有利，特别是在高温高湿环境下，二氧化硅表面性能较复杂，吸附能力较强，它能把橡胶中的游离水分吸附在其表面上，以结合水存在，可使得黏合力提高 7%左右，但用量不能太大，否则会对胶料的黏合性能产生负面影响。

钴盐体系对促进剂类型选择性十分敏感，通常与次磺酰胺类促进剂配用为宜。

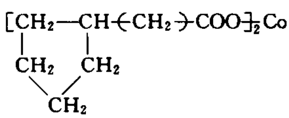
钴盐体系与间-甲-白体系之间能产生协同效应，两个体系并用能获得更高的黏合水平，且能克服单用每个体系存在的弊端。

目前，我国已经实现了很多钴盐品种的国产化，而且在技术装备、工艺控制、质量稳定等方面完全可以和国外厂家媲美。

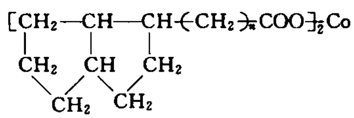
3.2.1 环烷酸钴 RC-N10

商品名称： 环烷酸钴 RC-N10，又名萘酸钴 RC-N10（cobalt naphthenate；cobaltous naphthenate）

分子结构：



和



CAS 登录号： [61789-51-3]

化学组分： 通常为 $(C_nH_{2n+1}COO)_2Co$ 和 $(C_nH_{2n-3}COO)_2Co$ 的混合物。

物化性质： 橡胶工业用环烷酸钴为棕褐色无定形或紫色粒状固体。密度 1.14g/cm³。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿、松节油、烃溶剂等。主要技术指标见表 3-5。

表 3-5 环烷酸钴 RC-N10 的主要技术指标（Q/321100HW010—1997）

项目	指标	项目	指标
外观	蓝褐色颗粒	软化点/℃	80～100
钴含量/%	≥10	庚烷不溶物质量分数/%	≤0.2
环烷酸含量/%	≥80	密度/(g/cm³)	1.14±0.05
酸值(按萃取环烷酸)/(mg KOH/g)	190～245	红外光谱(参比标准图谱)	可比
加热减量(105℃,2h)/%	≤1.5		

制造方法： 将环烷酸用纯碱皂化生成环烷酸钠，再与预先配制好的硝酸钴、硫酸钴或氯化钴溶液于 90℃进行交换反应，再用溶剂溶解以除去无机杂质，脱去溶剂，造粒得成品。

用途用法： 本品所用主要原料之一环烷酸是一种天然酸，其中环烷酸含量只有 70%～80%，其他主要是轻质油、重油、沥青、黄油等非皂化物。这些物质

的存在会使橡胶制品发生溶胀，从而使橡胶的耐老化性能较差。为此在制作前将环烷酸进行提纯，得到高纯度的酸后再与相应的钴反应而得到的固体环烷酸钴，大大提高了其黏合性能及耐老化性能。

环烷酸钴原本是涂料工业用的典型催干剂，后被用作橡胶与镀黄铜黏合反应的促进剂。由于环烷酸是环烷基石油炼制的副产物，其非酸性杂质高达15%～30%，因此用作催干剂的液体环烷酸钴，还要用溶剂调配，钴含量低，通常只有6%～8%。当被用作黏合促进剂时，黏合结构不耐热老化，还会诱发橡胶分子迅速氧化、断链，在一定条件下反而促进交联。这种低钴含量的环烷酸钴用作黏合促进剂，一般要配加足量的高活性防老剂（如对苯二胺类）。如果防老剂配合不足量，橡胶可以通过钴的催化作用产生树脂化交联。如果钴的配合量不足，又会发生橡胶的正常返原作用与交联作用的失调。

环烷酸钴同硬脂酸钴、新酸钴、新癸酸钴和树脂酸钴一样，都是有机酸的皂化物，是橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线的黏合促进剂。主要用于天然橡胶或合成橡胶与镀黄铜或镀锌金属的黏合，制造钢丝子午轮胎或其他橡胶-金属复合制品，一般配合量为2.5～5质量份，与其他小料一起加入即可，较易分散。

固体型环烷酸钴RC-N10由高纯度环烷酸制得。因钴含量较高，提高了环烷酸钴产品促进黏合的活性。在黏合胶料中，一般为单组分配合，配合量为3～6质量份。在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线黏合中，RC-N10配合量为3质量份时，老化前、85℃/250h老化、80℃/相对湿度98%/140h老化、100℃/10h蒸汽老化和10%NaCl盐水浸泡14天后的抽出力分别为452N/根、440N/根、400N/根、380N/根和340N/根，不加RC-N10时分别为358N/根、339N/根、326N/根、333N/根和381N/根。

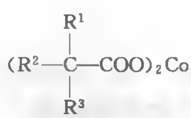
安全事项：内衬高强度的双层塑料袋，外由带胶料薄膜的纸板箱包装，每包(25.0±0.1)kg。本产品运输中不得暴晒或雨淋，装卸时不得投掷，保证包装的完整。在贮存时应置于干燥、清洁、通风、避光、远离热源的库房内，不得露天堆放或受潮。在符合上述贮运条件下，产品自生产之日起，有效贮存期为一年。

3.2.2 新癸酸钴RC-D20

商品名称：新癸酸钴RC-D20，又名KO-20

化学名称：癸酸钴（cobalt neodecanoate）

分子结构：



式中，25%的质量为 $R^1=R^2=CH_3$，$R^3=C_6H_{13}$；50%的质量为 $R^1=CH_3$，$R^2=C_2H_5$，$R^3=C_5H_{11}$；16%的质量为 $R^1=CH_3$，$R^2=C_3H_7$，$R^3=C_4H_9$；6%的质量为 $R^1=R^2=C_2H_5$，$R^3=C_4H_9$；3%的质量为 $R^1=C_2H_5$，$R^2=R^3=C_3H_7$。

CAS 登录号：［10139-54-5］

物化性质：蓝紫色颗粒，易溶于甲苯、二甲苯、氯仿、烃类溶剂，不溶于水。钴含量不低于 20%，是橡胶与镀黄铜或镀锌金属的优异的黏合促进剂。主要技术指标见表 3-6。

表 3-6 新癸酸钴 RC-D20 的主要技术指标

外观	钴含量/%	加热减量/%	软化点(环球法)/℃	密度/(g/cm^3)
蓝紫色颗粒	20.5±0.5	≤1.0	85～100	1.2±0.1

制造方法：将新癸酸与亚钴粉进行中和反应，或用复合型氧化剂氧化金属钴粉与新癸酸的浆液，脱水后造粒即得成品。

用途用法：由于 RC-D20 产品钴含量高，和新癸酸基高度支化，使新癸酸钴与橡胶具有良好的相容性和黏合活性，是钢丝子午轮胎的主要黏合剂，也广泛用于钢丝输送带、钢丝胶管和其他橡胶金属复合制品。配合量为 1.3～2.5 质量份。在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝黏合中，RC-D20 配用量为 1.5 质量份时，老化前、85℃/250h 老化、80℃/相对湿度 98%/140h 老化、100℃/10h 蒸汽老化和 10%NaCl 溶液中浸泡 14 天后的抽出力分别为 494N/根、491N/根、386N/根、402N/根和 401N/根，未加 RC-D20 时分别为 358N/根、339N/根、326N/根、333N/根和 381N/根。

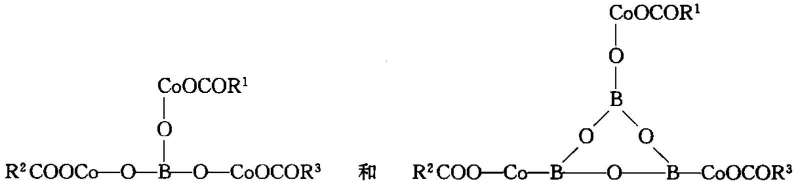
安全事项：内衬高强度的双层塑料袋，外部由带塑料薄膜的纸板箱包装，每包 (25.0±0.1)kg。本产品运输中不得暴晒或雨淋，装卸时不得投掷，保证包装的完整。在贮存时应置于干燥、清洁、通风、避光远离热源的库房内，不得露天堆放或受潮。在符合上述贮运条件下，产品自生产之日起，有效贮存期为一年。

3.2.3 硼酰化钴 RC-B23、RC-B16

商品名称：硼酰化钴 RC-B23、RC-B16。

化学名称：羟酸硼酰化钴；羟酸硼酸复合钴（cobalt carboxy-boro acylate RC-B23）

分子结构：



式中，R^1、R^2、R^3 为不同支化度的烷基。

CAS 登录号：［72432-84-9］

物化性质：蓝紫色颗粒。密度 1.4g/cm^3。易溶于甲苯、二甲苯、烃，不溶于水。由于烷基支化度高，在胶料中易分散。因分子结构中心为硼酸基，因此有两性性质，能吸收胶料中的酸性或碱性介质，对金属有缓蚀作用。由于硼元素的

存在，提高了黏合结构的耐热性质。主要技术指标见表 3-7。

表 3-7 硼酰化钴 RC-B23、RC-B16 的主要技术指标

项 目	RC-B23	RC-B16	RC-B11
外观	蓝紫色粒状	蓝紫色粒状	浅蓝色粉末
钴含量/%	22.5±0.5	15.5±0.5	11.0±0.2
庚烷不溶物/%	8.0±1.0	—	—
硼	定性	定性	定性
加热减量/%	≤1.5	≤1.2	—
密度/(g/cm^3)	1.4±0.1	1.3±0.1	—

制造方法：将亚钴粉与羧酸在搅拌下完全皂化。回收皂化水后投入硼酰化剂，回收溶剂和酸化副产物，经稳定化后造粒。

用途用法：硼酰化钴用作橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线的黏合促进剂，能赋予黏合结构耐热、耐湿、耐蒸汽和耐盐水的特性，广泛用于钢丝子午线轮胎、钢丝输送带、钢丝胶管等橡胶金属复合制品的制造。

硼酰化钴的分子特征是由硼-氧-钴-羧基组成的三角形结构。这种分子结构能赋予硼酰化钴促进黏合的活性。表现在两方面：一是硼-氧-钴键合力弱，活性钴会很快被解离出来；二是分子中钴/羧基摩尔比为 1，比环烷酸钴和硬脂酸钴的钴/羧基摩尔比为 2 要高出 1 倍，这就提高了活性钴的浓度，也就提高了能促进黏合的中间生成物即活性硫化亚钴的生成速率，从而提高了胶料的黏合活性。

从硼酰化钴分子结构知道，羧酸基/钴的摩尔比为 1，又要比环烷酸钴或硬脂酸钴的羧酸基/钴的摩尔比为 2 要高出 1 倍，这就显示出硼酰化钴比环烷酸钴或硬脂酸钴具有良好的耐蚀性。在硫化温度下解离出来的硼酸基能有效吸收胶料中酸或碱类腐蚀介质，从而阻止了钢丝被腐蚀。

在配合上，硼酰化钴适用于天然橡胶和合成橡胶或它们的并用胶料。为了保护钢丝少受酸的腐蚀，硬脂酸用量不可高于 1 质量份。若配用白炭黑，其配用量应将从炭黑量中等量扣除。可以配用 4010NA 或 4020、124 或 BLE 类防老剂。若配用充油不溶性硫黄，应当从软化剂油中等量扣除其填充油量。最好配用迟效性促进剂。硼酸化钴的配合量一般按 0.25～0.45 质量份金属钴计算，即产品 RC-B23 为 1.0～2.0 质量份，BC-B16 为 1.5～2.8，RC-B11 为 2.2～4.0 质量份。硼酰化钴如与间-甲体系或 HRH 体系并用，黏合水平还会有提高。

在混炼工艺上，如果混炼温度高于 100℃，可以在任何阶段加入硼酰化钴颗粒料。早期加入能够降低胶料黏度，提高其流动性，有利于黏合。

在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线黏合中，RC-B23 配合 1.3 质量份时，老化前、85℃/250h 老化、80℃/相对湿度 98%/140h 老化、100℃/10h 蒸汽老化和 10% NaCl 盐水浸泡 14 天的抽出力分别为 540N/根、514N/根、464N/根、381N/根和 436N/根，未加 RC-B23 时分别为 358N/根、339N/根、326N/根、333N/根和 381N/根。

安全事项：本产品运输中不得暴晒或雨淋，装卸时不得投掷，保证包装的完整。在贮存时应置于干燥、清洁、通风、避光远离热源的库房内，不得露天堆放

或受潮。在符合上述贮运条件下，产品自生产之日起，有效贮存期为一年。

3.2.4 硬脂酸钴

商品名称： RC-S95

化学名称： 硬脂酸钴（cobalt stearate）

分子结构： $(C_{17}H_{35}COO)_2Co$

CAS 登录号： [57-11-4]

物化性质： 紫色颗粒，密度 1.09g/cm³。不溶于水，溶于甲苯、二甲苯和烃溶剂。主要技术指标见表 3-8。

表 3-8 硬脂酸钴 RC-S95 的主要技术指标

项目	指标	项目	指标
外观	紫蓝色或紫红色颗粒	加热减量(105℃,2h)/%	≤2.0
钴含量/%	9.6±0.6	密度/(g/cm³)	1.09±0.03
软化点(环球)/℃	80～100	红外光谱(参比标准图谱)	可比
灰分(550℃)/%	≤13.4		

制造方法： 将亚钴粉、硬脂酸、溶剂在回流温度下皂化，脱水后造粒得成品。

用途用法： 本品是由有机酸（主要为饱和的十六碳酸和十八碳酸）与无机钴反应而得。由于其烃链较长且为直链烃，所以与橡胶的相容性较差，但与原来使用的无机钴相比，还是大有好处。因其分子量较大且钴含量较低，在橡胶中分散均匀性较好，起到稳定的黏合促进作用。主要用于钢丝子午线轮胎的制造，也用于钢丝增强运输胶带、钢编胶管和其他带金属骨架材料的橡胶制品的制造。对于橡胶和镀铜、镀锌钢丝骨架材料具有高强度黏合促进能力。因钴含量低，配含量较大，一般配合在 3～6 质量份，与其他小料一起加入即可，较易分散。

安全事项： 内衬高强度的双层塑料袋，外部由带塑料薄膜的纸板箱包装，每包（25.0±0.1)kg。本产品运输中不得暴晒或雨淋，装卸时不得投掷，保证包装的完整。在贮存时应置于干燥、清洁、通风、避光、远离热源的库房内，不得露天堆放或受潮。在符合上述贮运条件下，产品自生产之日起，有效贮存期为一年。

3.3 间-甲-白-钴体系

间-甲-白黏合体系可简写成 HRH 或 RFS 体系，其组成包括三种材料。“间”指间苯二酚，作为亚甲基接受体，在硫化过程中它们能和“亚甲基给予体”释放出来的甲醛进行树脂化反应，达到增进黏合的目的。“甲”指甲醛，通常称为在硫化温度下能释放出甲醛的物质，称为亚甲基给予体。“白”指白炭黑，即二氧化硅，是活性材料。这三种材料组合在一起，产生协同效应，在橡胶与骨架材料之间形成牢固的黏合。

一直以来，在一些骨架材料的橡胶制品（如轮胎、胶管、胶带等）的生产制造过程中，通常采用间-甲-白黏合体系来增进橡胶和骨架材料之间的黏合。间-甲-白黏合体系是由单体间苯二酚或树脂型间苯二酚给予体、甲醛给予体［六亚甲基四胺（HMT）］或亚甲基给予体［六甲氧基甲基蜜胺（HMMM）］和白炭黑组成的三组分黏合体系。其中，甲醛或亚甲基给予体与单体间苯二酚或树脂型间苯二酚给予体反应生成具有黏合活性的间苯二酚-甲醛（或乙醛）树脂，白炭黑具有协同黏合增效作用。

间-甲-白黏合机理的核心是由间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有继续反应能力的黏合树脂，而这种树脂几乎同时再进行与骨架材料的以化学键合和分子间作用为特征的黏合反应以及与橡胶的以亚甲基桥和氧杂萘结构为特征的硫化反应。白炭黑的粒子表面具有酸性硅烷醇结构，对间-甲黏合树脂的生成起催化作用，并且迟延了硫黄的硫化反应，使硫化温度下进行的硫化反应与黏合反应同步，故此白炭黑是这两个反应的调节剂。这个黏合体系从开发至今已使用好几十年，久用不衰，且配合主体材料变化不大。

间-甲-白黏合体系原是德国拜耳公司 1965 年提出的专利，后来德固萨公司和美国 PPG 公司提出补充专利。传统的橡胶与镀黄铜钢丝帘线直接黏合的间-甲-白黏合体系因含有间苯二酚，不仅污染环境，还存在如下缺点：①引起胶料早期焦烧，特别是对 CR 更为严重；②间苯二酚产生污染，不适于制造浅色制品；③间-甲-白黏合体系抗腐蚀性、耐蒸汽和潮湿老化性能较差，对轮胎产品极为不利；④含有间苯二酚直接黏合体系的胶料，不仅在混炼时会产生对人体健康有害的烟雾，而且反应后易生成对黄铜具有较强腐蚀作用的氨，导致黏合强度下降。

鉴于上述原因，许多公司着手研发了无间苯二酚直接黏合体系。1976 年美国 Cyanamid 公司研制出用 β-萘酚和六甲氧基甲基蜜胺（HMMM）代替间-甲-白体系中的间苯二酚和六亚甲基四胺。这种直接黏合体系不仅改善了胶料加工过程中的焦烧性能，而且黏合强度与已有间-甲-白体系相当。1993 年美国 Cyanamid 又研制出一种新型无毒、可取代间苯二酚的黏合剂 RAP-393，该产品具有较高的黏合强度。它是由六甲氧基甲基蜜胺树脂与丙烯酰胺（AMD）和正丙基氨甲酸酯（PC）反应后生成的丙烯酰胺改性乙烯基氨甲酰甲基化蜜胺树脂。

另外，美国 Indspec 公司生产的间苯二酚给予体 B-20-S 树脂可用于替代纯间苯二酚。B-20-S 树脂是间苯二酚、间苯二酚多聚体以及苯乙烯与甲醛的反应产物，外观为棕黑色粒状，游离间苯二酚质量分数约为 0.03，最大不超过 0.05，暴露在空气中不会吸潮发黏，混炼生产时不会冒烟，在硫化温度下可很快与亚甲基给予体发生反应而提高黏合性能。

使用 B-20-S 树脂可以减少游离间苯二酚含量，延缓与亚甲基给予体 HMMM 的硫化速率，改善胶料的加工安全性，同时可以提高胶料的耐老化性能，从而在保证胶料性能的前提下，消除纯间苯二酚、预分散型间苯二酚带来的不利影响。

类似的产品还有美国氰特公司生产的绿色环保型黏合树脂 PN759、十拿化

工（上海）有限公司开发的钢丝黏合树脂 A250 等，国内也有 GLR-20 和 RF-90 等一些产品推出。另外，将间苯二酚做成质量分数为 0.8 的预分散体也是目前比较常用的非树脂类给予体，通过将间苯二酚与 SBR 等橡胶混合制成母胶，不仅能改善间苯二酚的分散效果，还可有效减轻混炼时间苯二酚的冒烟问题。

黏合剂 RA 和 HMT 是间甲白体系最常用的两种亚甲基给予体。HMT 胶料与 RA 胶料的黏合性能没有明显区别，由于 HMT 会对钢丝产生一定的危害，因此一般在钢丝黏合胶中不建议使用 HMT。HMT 易吸收空气中的水分而出现结块现象，影响其在胶料中的均匀分散性，因此通常制成 HMT 母胶，以降低其吸湿性，提高分散性，但同时也会相应增大成本。HMT 母胶应严格控制贮存期限，不能超过保质期，否则有可能吸潮而影响其分散性。

亚甲基给予体和接受体均可在配炼时加入胶料中。一般亚甲基给予体为 1.5～2.5 质量份，接受体为 2.5～3.8 质量份。分子结构包含给予体和接受体的胶黏剂，用量范围 1.5～5.0 质量份。需要注意的是，亚甲基给予体和接受体混入胶料时，混入温度必须低于 90℃，高于这个温度黏合剂会分解失效。

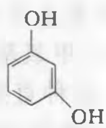
3.3.1 间苯二酚给予体

3.3.1.1 黏合剂 R

商品名称：黏合剂 R，又名雷锁辛（resorcinol；resorcin；*m*-dihycrobenzene；1,3-benzenediol；1,3-dihycrobenzene）

化学名称：间苯二酚；间-二羟基苯；1,3-苯二醇；1,3-二羟基苯

化学结构：



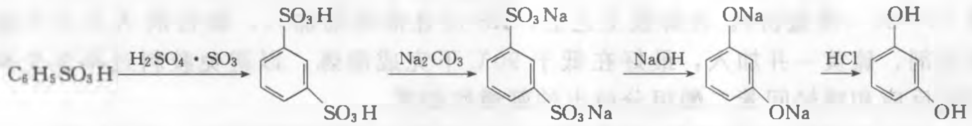
CAS 登录号：[108-46-3]

物化性质：白色针形结晶。暴露于光和空气中或与铁接触会变为粉红色，甜味，可燃，中等毒性。沸点 280.8℃（280～281℃），闪点 127℃，燃点 585℃。溶于水、乙醇、戊醇，易溶于乙醚、甘油，微溶于氯仿、二硫化碳，略溶于苯。主要技术指标见表 3-9。

表 3-9 黏合剂 R 的主要技术指标（橡胶工业用）

项目	指标	
	意大利 Pirelli 公司	日本住友株式会社
外观	白色片状	白色至浅黄色粉末或片状
熔点/℃	108～112	>100
灰分/%	<0.1	<0.05
水分/%	—	<0.3
密度/(g/cm^3)	1.275	—
纯度/%	—	99
pH 值	—	4.3±0.7

制造方法：将苯磺酸用发烟硫酸磺化、中和，再经碱熔、酸化、正丁醇萃取，蒸去溶剂，蒸馏即得成品。反应式如下。



用途用法：本品常与亚甲基给予体黏合剂如黏合剂A、RA或HMT组成间-甲黏合体系。纯品间苯二酚在胶料中难于分散，通常要用2%的硬脂酸锌进行表面处理，制成流动性粉状产品。用于橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维和镀黄铜钢丝的直接黏合。

在天然橡胶/丁苯橡胶并用的炭黑胶料中，间苯二酚/黏合剂A按1.5/3.25质量份配合，与镀黄铜钢丝的初始黏合、蒸汽老化和热氧老化黏合的抽出力分别为666N/根、632N/根和700N/根，而未加黏合剂的黏合抽出力分别为516N/根、526N/根和291N/根。

在丁腈橡胶胶黏剂中，间苯二酚/黏合剂A按2.5/2.5质量份配合，橡胶与经处理的尼龙-6帆布的黏合强度为40N/cm，未处理时为34N/cm，而未加黏合剂处理和未处理的尼龙-6帆布的黏合强度分别为13N/cm和22N/cm。

安全事项：本品在90℃下会有白色刺激性烟雾产生。操作时注意保护眼睛和皮肤，鼠经口 LD_{50} =mg/kg。

3.3.1.2 黏合剂RS

商品名称：黏合剂RS，又名间苯二酚给予体（bonding agent RS）

化学名称：间苯二酚与硬脂酸预分散体

CAS登录号：[39346-19-5]

物化性质：浅灰色或褐色片状固体。本品是间苯二酚的预分散体，软化点60℃，在胶料中比纯间苯二酚容易分散，减少刺激性烟雾。能与亚甲基给予体黏合剂A或HMT反应生成间苯二酚-甲醛活性RF树脂，产生橡胶与织物的黏合反应。应避光贮存，遇空气会发生氧化，颜色变暗，但不影响黏合性能。主要技术指标见表3-10。

表3-10 黏合剂RS的主要技术指标

外观	间苯二酚含量/%	灰分/%	密度/(g/cm³)
灰色或浅褐色片状	58.0～62.0	≤1.0	1.102～1.160

制造方法：将间苯二酚与硬脂酸在80～90℃下熔融，搅拌均匀后制片或造粒。

用途用法：黏合剂RS是间苯二酚给予体，与黏合剂A（或HMT）和白炭黑组成HRH（间-甲-白）三组分直接黏合体系，可用于天然橡胶或合成橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、棉、玻璃纤维和镀黄铜钢丝黏合。也可以将组成的间-甲双组分胶料再溶于乳胶制成胶浆，用于织物预浸渍，即RFL浸渍黏合法。有时

还可以将含间-甲双组分胶料溶于有机溶剂用作涂刷型胶黏剂。

在 HRH 直接黏合体系中，常规的配合量为 RS 2.5～3.8/A1.5～2.5/白炭黑 10～30（质量份）。在炼胶工艺上，RS 应在混炼前加入，黏合剂 A 在后段随促进剂、硫黄一并加入，最好在低于 90℃下完成混炼，以避免胶料过早发生树脂化反应和减轻间苯二酚组分放出的刺激性烟雾。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与已浸渍尼龙帘线黏合中，RS/A 按 1.8/1.5 质量份配合，老化前后的抽出力分别为 119.0N/cm 和 125.1N/cm，而不加黏合剂时分别为 97.5N/cm 和 96.2N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线黏合中，RS/A 按 2.5/3.25 质量份配合，老化、蒸汽老化和热氧老化后的抽出力分别为 669N/根、564N/根和 659N/根，而不加黏合剂时分别为 516N/根、526N/根和 291N/根。

3.3.1.3 黏合剂 RS-11

商品名称： 黏合剂 RS-11，又名间苯二酚给予体黏合剂 RS-11（bonding agent RS-11）

化学名称： 间苯二酚与二氧化硅预分散体

物化性质： 白色或浅棕色粉末。本品无粉尘，易分散。贮存时间长，会因空气氧化由白色变成棕色，即部分间苯二酚氧化成醌式结构，但不会影响黏合性能。主要技术指标见表 3-11。

表 3-11 黏合剂 RS-11 的主要技术指标（Q/320400GH024—1995）

外 观	灰分/%	筛余物/%
白色或浅红棕色粉末	42～48	≤5

制造方法： 将间苯二酚、白炭黑和少量稳定剂经复合、制粉，即得产品。

用途用法： RS-11 是间苯二酚给予体黏合剂，能与各亚甲基给予体组配成 HRH 三组分直接黏合体系，可以使天然橡胶和各种合成橡胶与纤维物或镀黄铜获得良好的黏合，也可以改善 PVC 与织物的黏合。

为了使含 RS-11 黏合剂的胶料具有更好的黏合效果，在配合上要添加稍多的硬脂酸或者添加一定量的防焦剂以防焦烧。最好配用噻唑类或次磺酰胺类作第一促进剂，胍类或秋兰姆类做第二促进剂。配用松焦油做软化剂或者配用邻苯二甲酸做防焦剂时对黏合有抑制作用。在胶料中的含量为 5～6 质量份时，可以显著提高黏合强度，在 PVC 的黏合胶料中配合量可以为 5～7 质量份。

在加工工艺上，可以用普通混炼法，也可以实施两段混炼法。在两段混炼时，RS-11 可以在第一或第二段加入，而且亚甲基给予体和氧化锌应当随促进剂和硫黄在第二段加入。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与已浸渍的聚酯帘线黏合中，RS-11/RA-50 按 2.1/3.1 质量份配合，老化前后的抽出力分别为 148.7N/cm 和 119.8N/cm，而未加黏合剂时分别为 68.2N/cm 和 82.7N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝帘线黏合中，RS-11/RA-50 按 3.0/6.5 质量份配合，老化前、蒸汽老化后和热氧化后的抽出力分别为 755N/根、576N/根和 729N/根，而未加黏合剂时分别为 516N/根、526N/根和 291N/根。

3.3.1.4 黏合剂 R-80

商品名称： 黏合剂 R-80，又名间苯二酚给予体黏合剂 RS-80（bonding agent RS-80）

化学名称： 80%的间苯二酚与 20%聚合物的复合物

主要技术指标见表 3-12。

表 3-12 黏合剂 R-80 的主要技术指标（德国 RHein Chime 公司）

外观	间苯二酚含量/%	灰分及不溶性含量/%	水分/%	密度/(g/cm³)
白色或浅灰色颗粒	>99	<0.005	<0.2	1.19

制造方法： 在加热下将间苯二酚、分散剂、聚合物捏合、造粒。

用途用法： 将 R-80（间苯二酚给予体）与亚甲基给予体 H-80、A、RA-50、RA-65 配合组成 HRH 直接黏合体系。由于间苯二酚已经预分散到含分散剂的聚合物载体中，不仅提高了间苯二酚在胶料中的分散性，而且减弱了混炼操作中的刺激性烟雾。用量为 3～4 质量份。用于橡胶与纤维织物或者镀黄铜和镀锌钢丝的黏合，制造轮胎、力车胎、输送带、V 带、消防胶管和其他增强胶管。

3.3.1.5 黏合剂 RL

商品名称： 黏合剂 RL，又名间苯二酚给予体与亚甲基给予体的复合物（bonding agent RL）

化学名称： 间苯二酚与黏合剂 A 按 1∶1 的复合物

CAS 登录号： [8068-95-9]

物化性质： 棕红色高黏稠液体，可溶于乙醇、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃等溶剂，不溶于水、汽油、苯、甲苯和氯化氢。在 20℃下贮存期 6 个月。受热易固化。高温贮存会进一步增加黏度，并有树脂化的危险，从而丧失黏合作用。为此，产品中通常添加 10%邻苯二甲酸二丁酯作为稀释稳定剂。

制造方法： 将等量的黏合剂 A 和间苯二酚与相当间-甲组分 10%质量的邻苯二甲酸二丁酯，在不高于 50℃下搅拌，直至成为棕色黏稠状透明液体。主要技术指标见表 3-13。

表 3-13 黏合剂 RL 的主要技术指标（德国 bayer 公司）

黏度/mPa·s	间苯二酚含量/%	密度/(g/cm³)	折射率(20℃)
≤400	45.0±2.0	1.15～1.25	≤1.570

用途用法： 黏合剂 RL 是间-甲双组分复合黏合剂，特有的分散剂成分使其易分散，在任何温度下混炼，都容易在胶料中均一分散。可以和白炭黑组成间-

甲-白直接黏合体系。

对聚酯和人造丝，黏合剂 RL 用量 4 质量份可以获得最高黏合强度，此时再增加黏合剂的量也不会增加黏合强度；尼龙纤维的使用量可以大于 5 质量份；对钢丝和玻璃纤维的使用量应当高于 5 质量份。当黏合强度要求不高时，可减少使用量但不得少于 3 质量份。使用橡胶黏合剂 RL 必须防止高温混炼，使树脂提前固化而丧失黏合活性。黏合剂 RL 通常在混炼后期随硫黄一同加入胶料。黏合剂 RL 还可以用有机溶剂稀释或分散打成胶浆使用。

由于 RL 是高浓度、高黏度和高活性双组分合于一体的产品，务必在存放有效期内配用。如果发现产品有进一步增稠现象，或者有明显的甲醛刺激气味，说明产品开始发生树脂化反应，已经不宜配用。

安全事项： 净重 20kg，黑色塑料桶包装，阴凉处贮存，并远离酸碱。

3.3.1.6 黏合剂 RF

商品名称： 黏合剂 RF，又名间苯二酚给予体，或间苯二酚甲醛预缩合树脂，或 RF 树脂（bonding agent RF；resorcinolformaldehyde resin）

CAS 登录号： [24969-11-7]

物化性质： 琥珀色固体，密度 1.31g/cm^3。溶于水、丙酮、醇、乙烯醇和聚乙烯醇，不溶于非极性溶剂。主要技术指标见表 3-14。

表 3-14 黏合剂 RF 的主要技术指标（美国 Indespec 公司）

外观	软化点/℃	灰分/%	水分/%	游离间苯二酚/%	pH 值(50%水溶液)
琥珀色片状或粒状	80～95；90～120；95～130	<2	<0.5	>18	4.7

制造方法： 间苯二酚与聚甲醛或 C_1～C_4 脂肪醛在酸性条件下缩合、脱水制得。

用途用法： RF 用作间苯二酚给予体，与亚甲基给予体组成 R-F 或 HRF 直接黏合体系，用于橡胶与纤维织物或镀黄铜钢丝帘线的黏合。黏合剂 RF 对天然橡胶与镀黄铜钢丝的黏合效果见表 3-15。

表 3-15 黏合剂 RF 对天然橡胶与镀黄铜钢丝的黏合效果

性能指标	配方		
	1	2	3
	无黏合剂	RF 3 质量份	RF 3 质量份
		RA 2.5 质量份	H-80 2.5 质量份
硫化时间/min			
M_H(90%)	12.0	25.5	9.5
M_H	23.5	47.0	21.5
返原	52.0	>60.0	>60.0

续表

性能指标	配方		
	1	2	3
	无黏合剂	RF 3质量份	RF 3质量份
		RA 2.5质量份	H-80 2.5质量份
硫化胶性能(149℃/30min)			
300%定伸应力/MPa	117	106	171
拉伸强度/MPa	180	140	175
伸长率/%	460	450	400
静态抽出力/(N/根)			
钢丝帘线 3×0.20+6×0.38(mm)			
室温	565	935	1140
121℃	335	590	790
钢丝帘线 3×1+7×0.35(mm)			
室温	820	1070	1085
121℃	310	410	480
钢丝帘线 3×5+0.05(mm)			
室温	610	870	920
121℃	315	420	495

配方（质量份）：天然橡胶100、炭黑HAFHS 55、环烷油10、防老剂RD 2、硬脂酸2、促进剂MDB 0.8、氧化锌5、不溶性硫黄IS-HS-9010 4。

3.3.1.7 黏合剂RE

商品名称： 黏合剂RE，又名间苯二酚给予体，或间苯二酚乙醛预缩合树脂，或RE树脂，或6#树脂（bonding agent RE；6# resin）

CAS登录号： [28410-56-2]

物化性质： 琥珀色固体。易溶于水、丙酮、丁酮，不溶于苯、甲苯、正庚烷，易吸湿。应贮存于干燥风凉处。主要技术指标见表3-16。

表3-16 黏合剂RE的主要技术指标（HG/T2189—1991）

外观	软化点(环球法)/℃	密度/(g/cm³)
琥珀状固体	60～85	1.295～1.335

制造方法： 按过量间苯二酚与含量为40%的乙醛水溶液在酸性条件下缩合，脱水后即得产品。

用途用法： RE是间苯二酚给予体，可以与各种亚甲基给予体组成HRH直接黏合体系，用于天然橡胶或各种合成橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、镀黄铜钢丝帘线的黏合，可以保持甚至提高老化后的黏合强度。硫化速率稍慢，不喷霜。在轮胎胶料中一般配用量为2～3份，在丁腈胶料中用量为4～6份。特别是在RE

与 RH 组成的间-甲黏合体系中，即使不加白炭黑也可以获得良好的黏合。当 RE 与氯代醌类黏合剂 Rq 按 2∶1 配用时，可以使天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶胶料与黄铜、青铜、镍、铅、锌、锡、银等金属实现良好的黏合，无论在室温或高温下都具有较高的黏合强度，而且老化后具有良好的保持性。

在混炼工艺上，一般是先制成 RE、硬脂酸、氧化锌的母胶，然后再分段加入其他化学药品。由于 RE 是间苯二酚与乙醛的预缩合树脂，游离间苯二酚含量很低，所以在混炼温度下不致发生间苯二酚升华冒烟的现象。

3.3.1.8 黏合剂 RK

商品名称： 黏合剂 RK，又名封闭型间苯二酚给予体（bonding agent RK）

化学名称： 间苯二酚衍生物按 1∶1 与活性填料的混合物

物化性质： 白色粉末。在光照下可由微黄变成微棕色。至少可稳定存放一年。主要技术指标见表 3-17。

表 3-17 黏合剂 RK 的主要技术指标（德国 Bayer 公司）

外　观	密度/(g/cm³)
白色或浅棕色粉末	1.55

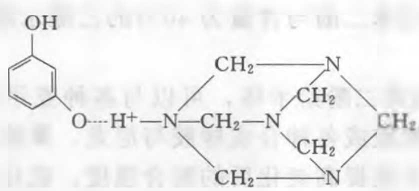
制造方法： 将间苯二酚与有机酸酯化后，再将其衍生物与活性填料按 1∶1 质量比捏合成均一粉末。

用途用法： RK 是间苯二酚给予体，可以与亚甲基给予体和白炭黑组成 HRH 直接黏合体系，用于氯丁橡胶制造特种橡胶制品，具有焦烧安全性的优点，但与六亚甲基给予体并用，耐焦烧安全性的优点消失。配合量为 RK 8 质量份、黏合剂 A 2.3～4.6 质量份、白炭黑 10～30 质量份。RK 也可以用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶及其并用胶的直接黏合胶料。RK 不喷霜，因此虽然硫化胶具有间苯二酚树脂的典型红棕色，但不扩散至相邻的浅色胶料。具有良好的黏合力，可以改善硫化胶的拉伸强度、定伸应力、邵尔 A 硬度，但伸长率和弹性略有下降。PK 最适合用于氯丁橡胶制品。

3.3.1.9 黏合剂 RH

商品名称： 黏合剂 RH，又名间苯二酚给予体与亚甲基给予体的复合物，或间苯二酚-六亚甲基四胺络合物，或 16# 络合物（bonding agent RH；resorcinol-hexamethylenetetramine complex）

化学结构：



CAS 登录号： [5351-77-1]

物化性质：本品微溶于水，几乎不溶于有机溶剂。在 110～120℃下会发生缩合反应，放出氨后生成不溶性树脂。主要技术指标见表 3-18。

表 3-18　黏合剂 RH 的主要技术指标

外　观	氮含量/%	加热减量/%	80 目筛余物/%
粉红色或淡褐色粉末	21.5±1.0	≤1.0	≤1.0

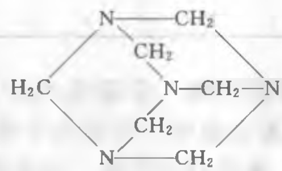
用途用法：黏合剂 RH 是间苯二酚给予体和亚甲基给予体的复合体，与白炭黑组成 HRH 直接黏合体系。由于分子中含有 1mol 间苯二酚和 6mol 亚甲基，这样亚甲基除了少部分与络合分子中的间苯二酚发生缩合反应外，大部分成为亚甲基给予体，所以在 HRH 体系中主要起亚甲基给予体作用。一般配合量为 4 质量份，白炭黑为 10 质量份。RH 在与 RE 等量配合时不加白炭黑也可以获得良好黏合。在炼胶工艺上，应当在排胶前待胶料温度降至 100℃以下，再加入 RH，以避免因温度高而过早地发生树脂化反应，失去黏合作用。试验表明，用同一个配方的两个胶料与未浸渍尼龙帘线黏合时，将 RH 放在低温下加硫黄前加入胶料，抽出力为 26～30N/根；而将 RH 与 RE 在高温密炼时一同加入，抽出力只有 6N/根，几乎丧失黏合力。只要 RH/RE 配合适当，工艺合理，用未浸渍的尼龙帘线试制的 9.00-20 轮胎，行驶里程不低于浸渍尼龙轮胎。参见黏合剂 RE。

3.3.2　亚甲基给予体

3.3.2.1　HMTA

商品名称：HMTA，又名六亚甲基四胺（hexamethylene tetramine）；国内外同类产品名称：HMT、H

化学结构：



CAS 登录号：[100-97-0]

物化性质：分子量 140.18，白色吸湿性结晶粉末或无色有光泽的菱形结晶。可燃，熔点 263℃。如超过此熔点即升华分解，但不熔融。升温至 200℃时即升华并分解，放出氰化氢，温度再升高时，则分解为甲烷、氢和氮，常温时能用明火点燃。相对密度（d_4^{20}）1.331，闪点 250℃。几乎无臭，味甜而苦，可溶于水和氯仿，难溶于四氯化碳、丙酮、苯和乙醚，不溶于石油醚。在弱酸溶液中分解为氨和甲醛。主要技术指标见表 3-19。

表 3-19　HMTA 的主要技术指标（GB 10517～10530）

外　观	含量/%	灰分(550℃)/%	加热减量(65℃)/%	筛余物(180 目)/%
白色流动性粉末	>96	0.3～1.0	<0.5	<0.3

制造方法：由甲醛和氨缩合制得。将甲醛溶液置于反应器中，通氨，在碱性溶液中进行缩合反应。反应温度保持在50～70℃。料液冷却进入液膜真空蒸发器，于60～80℃下蒸发，使其浓度从24%提高到38%～42%。过滤，真空蒸发结晶，抽滤干燥即得成品。橡胶工业用产品还要用2%润滑剂进行表面处理，使其成为流动性粉末。

用途用法：主要用于子午线轮胎中，作为补强树脂的固化剂，能提高橡胶制品的硬度。与间苯二酚等助剂构成黏合体系，对橡胶和纤维的黏合起重要作用。

纯粹的六亚甲基四胺为结晶，易结硬块，在胶料中难于分散。橡胶工业用于黏合技术的六亚甲基四胺，要经过2%润滑剂表面处理，制成流动性粉末，或者与无机或有机载体制成预分散复合制品。

六亚甲基四胺作为亚甲基给予体，可以与各种间苯二酚给予体和白炭黑组成各种HRH直接黏合体系，用于橡胶与钢丝或纤维的黏合。

在天然橡胶/炭黑胶料中，按HMTA 1.5/RS-11 5/白炭黑13（质量份）配合，与镀黄铜和裸钢丝帘线的黏合强度分别为32N/cm和14N/cm，不加黏合剂时分别为21N/cm、8N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶（50/50）并用炭黑胶料中，按HMTA 1.6/RS-11 6/白炭黑12（质量份）配合，与各种纤维的黏合水平见表3-20。

表3-20 尼龙和人造丝HRH黏合值 单位：N/cm

项目	尼龙帘线		尼龙布		人造丝帘线	
	空白	HPRH	空白	HPRH	空白	HPRH
未浸渍	3	17	5	41	2	10
老化(100℃/3天)	2	18	4	41	2	11
浸渍	14	19	11	53	11	13
老化(100℃/3天)	12	19	9	50	10	14

安全事项：对皮肤有刺激作用，应避免与皮肤、眼部等部位直接接触。20kg/袋；内衬塑料袋的纸塑复合包装，存放在干燥阴凉处，贮存期为一年。远离火种、热源。应与氧化剂、酸类分开存放，切忌混贮。

3.3.2.2 黏合剂H-80

商品名称：黏合剂H-80，又名聚合物复合型六亚甲基四胺（bonding agent H-80）

化学名称：80%六亚甲基四胺与20%含分散剂的复合物

制造方法：在加热下将六亚甲基四胺、分散剂和聚合物进行复合、制粒。主要技术指标见表3-21。

表3-21 黏合剂H-80的主要技术指标（德国Rhein Chemie公司）

外观	密度/(g/cm^3)
米黄色粒状	1.25

六亚甲基四胺规格如下。

含量/%	密度/(g/cm³)
≥98.5	1.27

用途用法： H-80是亚甲基给予体，可以与各种间苯二酚给予体和白炭黑组合成HRH直接黏合体系。由于六亚甲基四胺与含分散剂的热塑性聚合物进行了预分散，这就可以在混炼时极易被胶料均匀吸收。H-80与R-80配合比为1.3～1.6/2.5～3.2。H-80与RF按2.5/3配合的天然橡胶/炭黑胶料与钢丝帘线黏合参见黏合剂RF。

在把H-80当做硫化促进剂时，是将其作为弱碱性促进剂，硫化速率慢，但可提高交联密度。当与噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用时，可以活化这些促进剂的促进作用，用量不超过1份。

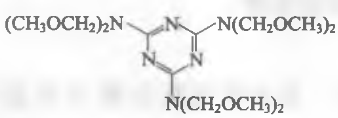
当把H-80用作补强树脂增硬剂的交联剂时，用量为1～1.5份。

3.3.2.3 黏合剂A

商品名称： 黏合剂A，又名HMMM，或亚甲基给予体黏合剂A（hexamethoxymethylmelamine）

化学名称： 六甲氧基甲基蜜胺；国内外同类产品名称：Cohedur A、A200、A300

化学结构：



CAS登录号： [3089-11-0]

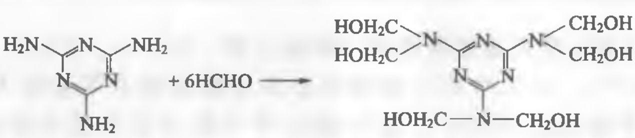
物化性质： 本品为无色透明黏性液体或蜡状固体，分子量390.291，易溶于水和多数有机溶剂，无毒。在存放过程中会由透明液体变浑浊或絮状，但并不影响黏合性能。在低于40℃下长期存放时性能稳定。主要技术指标见表3-22。

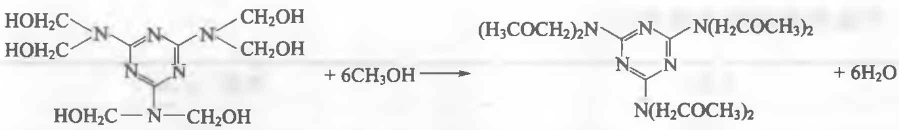
表3-22 黏合剂A的主要技术指标

外观	游离甲醛含量/%	结合甲醛含量/%	密度/(g/cm³)
无色透明液体或蜡状固体	≤5.0	≥40.0	1.18～1.21

制造方法： 将三聚氰胺在甲醛水溶液中缓缓溶解后静置，制得中间体六羟甲基蜜胺，再与甲醇缩合，经脱水分离后制得产品。

反应式：





用途用法：黏合剂A是蜜胺型亚甲基给予体，因为是液体或蜡状固体，在胶料中极易分散，比六亚甲基四胺加工性能优异。可以与各种间苯二酚给予体组成HRH直接黏合体系，广泛用于各种橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维和镀黄铜或镀锌钢丝帘线的黏合，制造轮胎、输送带、胶管和胶布。如果将直接黏合胶料再溶入胶乳制成胶浆，可用于织物浸渍法的黏合技术。还可以将含黏合剂A的HRH直接黏合胶料溶于有机溶剂，用作织物的涂刷型胶黏剂。

在HRH直接黏合体系中，黏合机制被认为是黏合剂A在硫化温度下释放出甲醛，与间苯二酚给予体发生了生成黏合树脂的反应，白炭黑粒子表面的酸性对这种黏合树脂的生成起到催化作用。

在炼胶工艺上，间苯二酚给予体黏合剂应在混炼前段加入，黏合剂A在后段随着促进剂、硫黄一起加入，并且最好在低于90℃完成混炼。这样，一方面避免胶料过早释放甲醛发生树脂化反应；另一方面减少间苯二酚冒出的刺激性烟雾。黏合剂A的黏合性能参见黏合剂间苯二酚和RS-11的使用方法。建议用量为3质量份左右。

安全事项：本品中游离甲醛能刺激皮肤和黏膜，引起皮炎及致敏。操作人员应穿戴劳动防护用品。净重20kg，马口铁皮方桶包装；本品应贮存在干燥、清洁的库房内，不得露天堆放或受潮。

3.3.2.4 黏合剂RA

商品名称：黏合剂RA，又名固型黏合剂A或蜜胺型亚甲基给予体（bonding agent RA）

CAS登录号：[9011-5-6]

制造方法：将黏合剂A与无机或有机填料和分散剂经复合、制粉，即得产品。

物化性质：本品不飞扬，易分散，贮存稳定。主要技术指标见表3-23。

表3-23 黏合剂RA的主要技术指标

项目	指标		
	RA	RA-65	RA-50
外观	白色流动性粉末	白色流动性粉末	白色流动性粉末
灰分(850℃)/%	30～38	29～35	42～48
水分(共沸法)/%	≤4.5	≤4.5	≤4.5
筛余物(325目,湿法)/%	≤0.3	≤0.3	≤0.3
游离甲醛/%	≤0.1	≤0.1	≤0.1

用途用法：RA系列是亚甲基给予体黏合剂。RA-50、RA-60和RA-65分别是含黏合剂A50%、60%和65%的预分散固体蜜胺型亚甲基给予体。可以与各种间苯二酚给予体组成HRH三组分或间-甲双组分直接黏合体系。在配合时，

应按黏合剂 A 的含量计算配含量。但是由于其中的活性载体对黏合的增进作用，试验已经证明，含有活性载体的 RA 在等量替换黏合剂 A 时，对黏合水平无明显影响。在混炼时，RA 一般在最后随硫黄加入。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与已浸渍的聚酯帘线黏合中，RA-65/RS-11 按 2.5/2.1 配合，老化前后的黏合强度分别为 138.8N/cm 和 115.8N/cm，而未加黏合剂时分别为 68.2N/cm 和 82.7N/cm。

在天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝的黏合中，RA-65/RS-11 按 5.0/3.0 配合。老化前、蒸汽老化后和热氧老化后的黏合强度分别为 704N/cm、548N/cm 和 705N/cm，而未加黏合剂时分别为 506N/cm、526N/cm 和 291N/cm。

RA 黏合剂广泛用于轮胎、输送带、传动带和胶管的生产。建议用量为 2.5～5 质量份。

安全事项：净重 25kg，精制牛皮纸包袋。在运输、贮存之前应检查产品是否有损坏；在运输、贮存过程中应分类堆放在干燥、清洁、阴凉的库房中，严防产品受热、受潮、变质。

3.3.2.5 黏合剂 AB-30

商品名称：黏合剂 AB-30 (bonding agent AB-30)

化学组成：六甲氧基甲基蜜胺与多元酚的化合物

国内外同类产品名称：AS-88。

物化性质：60℃以下为蜡状固体。不溶于烃。主要技术指标见表 3-24。

表 3-24 黏合剂 AB-30 的主要技术指标

外　观	密度/(g/cm³)	加热减量/%	羟基值/(mg KOH/g)
白色蜡状固体	1.160～1.260	≤1.0	40～50

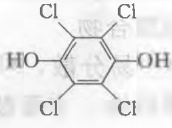
用途用法：AB-30 是六甲氧基甲蜜胺型亚甲基给予体与间苯二酚给予体的衍生物，可以单独配用，也可以与白炭黑配用，还可以与有机钴盐黏合剂配用。适用于橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维和钢丝的黏合。用量为 4 质量份左右。在胶料中易分散，可以提高胶料的塑性，生热低、不污染胶料。老化后具有良好的黏合保持性。

安全事项：纸箱装，内衬黑色塑料袋，每箱净重 20kg。贮存于通风、干燥、阴凉的库房内。

3.3.2.6 黏合剂 Rq

商品名称：黏合剂 Rq，又名四氯苯醌或四氯氢醌 (bonding agent Rq; tetrachloroquinone; spergon; vulklor)。

化学结构：



CAS登录号：[118-75-2]

物化性质：纯品为金黄色。溶于二甲基甲酰胺和石脑油，微溶于丙酮和苯，不溶于二氯乙烯、甲醇、汽油、二丁基酞酸酯、四氯化碳和乙酸乙酯。橡胶与之接触不污染，不褪色。在密闭容器中远离热源存放稳定，遇紫外光会缓慢分解。主要技术指标见表3-25。

表3-25 黏合剂Rq的主要技术指标（美国Uniroyal公司）

项目	指标	
外观	黄色粉末	复合颗粒
密度/(g/cm^3)	1.97	1.49
熔程/℃	285～295	

制造方法：通过氯酸钾和盐酸处理对苯二胺或苯酚制得。

用途用法：Rq与树脂型间苯二酚给予体RE或RF在硫化温度下能快速反应，获得橡胶与镀黄铜的优异黏合。

(1) 混炼 分两段混炼，先把RE或RF在105℃下加入炭黑母胶或预混胶料中，分散均一。降低胶料温度，把Rq随促进剂和硫黄最后加入。

(2) 配合 通常按Rq_1/RE或RF_2配合胶料，与镀黄铜钢丝帘线的黏合强度可以达到HRH或间-甲-钴体系的水平。参见黏合剂RE。

(3) 黏合 在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与镀黄铜钢丝黏合中，Rq/RE按1/2配合，表现出黏合结构具有优异的耐老化的能力。结果见表3-26。

表3-26 Rq/RE黏合体系的水平 单位：N/cm

配合	未加黏合剂	Rq/RE(1/2)
未老化	68	112
老化(121℃/1d)	43	110
附胶	0	100
老化(121℃/49d)	46	100
附胶	10	100

Rq/RE黏合体系可以适用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶、异戊橡胶等二烯类橡胶与多种金属或合金的黏合，如镀黄铜或镀青铜钢丝或锌、铅、铜、锡、铝、银的合金，伍德合金、罗森合金以及其他合金，如锌-钛、铅-铜、铅-锡、铝-铜、铝-金、铝-锌、铝-锡、铅-锑、钙-锌、铜-钙、银-锡、银-锌、铜-锌、锑-锡、锑-锌、铜-铝、道氏合金、焊铜或焊料合金等。

3.3.2.7 黏合剂RC

商品名称：黏合剂RC（bonding agent RC）

化学名称：AB-30与白炭黑的复合物

物化性质：黏合剂RC在胶料中易分散，可提高胶料的塑性，生热低，不污染胶料。老化后具有良好的黏合保持性。主要技术指标见表3-27。

表 3-27 黏合剂 RC 的主要技术指标

外 观	灰分[(850±25)℃,1h]/%	加热减量/%
白色至微黄色粉末	30.0～38.0	≤4.50

用途用法：橡胶黏合剂 RC 是亚甲基供体和亚甲基受体组成的双组分橡胶黏合剂，适用于天然橡胶和各种合成橡胶（硅橡胶除外）与人造丝、锦纶、涤纶、镀铜钢丝、镀锌钢丝、玻璃纤维等骨架材料的黏合。

使用量可根据橡胶制品的品种、所用胶料以及黏合要求适当增减，常规用量为 4～6 质量份。橡胶黏合剂 RC 随硫黄一起加入胶料。

安全事项：净重 25kg，用精制牛皮纸袋包装。贮存于通风、阴凉处，本品无腐蚀性、无毒、不燃、不爆，按一般化工原料贮存。

3.3.2.8 黏合剂 CS963

商品名称：黏合剂 CS963（melamine-formaldehyde resin）

化学名称：三聚氰胺甲醛树脂

物化性质：本品为无色透明黏稠状液体。无挥发性，不溶于水，溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂，比黏合剂 A 更易在胶料中分散，具有更低的游离甲醛、更高的黏合活性、更好的贮存稳定性和更好的环保性能，与氰特 Cytec-963 质量相当。主要技术指标见表 3-28。

表 3-28 黏合剂 CS963 的主要技术指标

黏度/mPa·s	密度/(g/cm³)	游离甲醛/%	结合甲醛/%
3000～6000	1.19～1.21	≤0.10	≥43.0

用途用法：本品是一种优良的亚甲基给予体，属氨基交联树脂。与甲基接受体等配合使用广泛应用于各种橡胶与尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维和镀铜或镀锌钢丝帘线等骨架材料的黏合，用于制造轮胎、输送带、胶管和胶布。一般在混炼后期加入，建议用量为 2～3 质量份。

安全事项：净重 20kg（铁罐包装）或 50kg（塑料桶包装）。温度低于 40℃下贮存。

3.3.2.9 黏合剂 CS964

商品名称：黏合剂 CS964（bonding agent CS964）

化学名称：CS963 与载体白炭黑复合物

物化性质：

① 同六亚甲基四胺相比在硫化时无氧或胺类物质生成。

② 同六亚甲基四胺相比具有更好的防焦烧性能。

③ 同六亚甲基四胺相比镀铜钢丝表面形成树脂层保护钢丝免受潮湿、臭氧的侵蚀，稳定铜硫键的作用，所以有更好的防腐蚀性能。

④ 同 RA-65 相比具有更好的操作便捷性和更好的分散性能。

⑤ 同 RA-65 相比具有更好的流动性和更低的粉尘量。

⑥ 同 RA-65 相比具有更好的温度稳定性，避免了局部或短时温度过高引起的黏合剂提前固化。

⑦ 同 RA-65 相比具有一定的聚合度，与橡胶有更好的相容性，减少喷霜现象和固化时有更高的交联度。

⑧ 同 RA-65 相比具有更低的游离甲醛，对皮肤无刺激性。

主要技术指标见表 3-29。

表 3-29 黏合剂 CS964 的主要技术指标

外观	灰分/%	加热减量/%	游离甲醛/%	筛余物/%
白色流动性粉末	29.0～35.0	≤4.50	≤0.10	≤0.3

用途用法： 橡胶黏合剂 CS-964 是 HRH 黏合体系中的亚甲基供体，同间苯二酚供体或其他亚甲基受体配合应用于轮胎、胶带、胶管、胶辊等制造业，增强各种天然橡胶、合成橡胶同尼龙、人造丝、锦纶、聚酯、镀铜、镀锌钢丝的黏合，同时具有提高橡胶的撕裂强度和柔韧性能。为了获得最好的黏合强度并保持橡胶硬度和适当的硫化速率，填料和促进剂使用量要进行适当调整。

用法： 建议使用配比 CS-964 为 3～5 质量份，间苯二酚供体（100%）为1～2 质量份，白炭黑为 10～25 质量份，CS-964 在炼胶后期随硫黄一起进行分散操作，分散温度应小于 120℃。

安全事项： 净重 25kg，用精制牛皮纸袋包装。阴凉干燥处贮存。

3.3.3 白炭黑

商品名称： 白炭黑，又名二氧化硅（silica）

分子式： $SiO_2 \cdot nH_2O$

CA 登录号： [7440-21-3]

物化性质： 本品按制造方法不同分为气相法白炭黑和沉淀法白炭黑。

用途用法： 由于白炭黑粒子的氢键作用，使其具有很强的吸附作用，对液体显示出增稠性和触变性。正是因为这种结构特性，使白炭黑在很多领域得到应用。

在橡胶工业中，白炭黑除用作补强剂之外，还是 HRH 直接黏合体系的重要组分，广泛用于各种橡胶与纤维和钢丝的黏合，制造橡胶与骨架材料的复合橡胶制品。在 HRH 黏合体系中，白炭黑配合量通常为 10～30 质量份。白炭黑对黏合的贡献主要显示在其粒子表面硅烷醇结构的酸性，可以催化间-甲黏合树脂的生成。白炭黑还可以通过偶联剂的偶联作用产生与橡胶和金属的化学键合。

在配合时，必须考虑白炭黑的弱酸性对催进剂的吸附所引起的迟延硫化作用。为避免这种情况的发生，可以配合适量的胺类或醇类活化剂。在含白炭黑的胶料中，氧化锌的配合量要少，一般以 3～4 质量份为宜。胶料可以用普通硫黄体系、有效或半有效硫化体系和过氧化物硫化体系。

在炼胶工艺上，由于白炭黑的二次结构性，在胶料中分散比较困难，为此，

通常在初始混炼时要提高或尽可能保持高剪切力，破坏其聚集状态，但不致使橡胶分子发生过多的降解。要避免大量混炼，否则会使胶料过分生热变硬。混炼时加料要慢，待白炭黑加完后再加软化剂。先加软化剂无助于白炭黑的分散。在配合上，可以把白炭黑加到任何间-甲体系黏合剂中组成 HRH 直接黏合体系，在不同胶料中，按黏合剂 A 2～2.5 质量份、RS 3～3.8 质量份、白炭黑 15～30 质量份配合，黏合水平见表 3-30。

表 3-30　含白炭黑胶料的黏合水平　　单位：N/cm

类别	NR 胶料		SBR 胶料		CR 胶料		NBR 胶料	
	空白	HRH	空白	HRH	空白	HRH	空白	HRH
人造丝	12	68	12	116	80	230	12	61
尼龙	4	76	4	236	20	236	8	240
聚酯	12	74	12	140	64	140	8	64

在天然橡胶/顺丁橡胶/炭黑胶料与无镀层、镀黄铜和镀锌铜丝帘线黏合，含白炭黑的 HRH 胶料黏合强度分别为 90N/cm、285N/cm 和 215N/cm，不含 HRH 的分别为 35N/cm、175N/cm 和 50N/cm。

轮胎行业使用的白炭黑主要为传统型沉淀法白炭黑。高分散性或易分散性白炭黑是为了适应绿色轮胎快速发展的需要而开发的，适用于绿色轮胎，现填充大量白炭黑的胎面已大量应用。独特结构的高分散性白炭黑目前仅处于研究开发或推广应用阶段，还没有大量生产。与传统白炭黑相比，高分散性或易分散性白炭黑的分散效果好，能够改善胶料的加工性能，提高硫化胶的物理性能，但是在钢丝黏合胶中的应用研究极少。国内白炭黑生产企业的产品几乎全是传统型沉淀法白炭黑。

3.3.4　有机钴盐

在实际应用过程当中，从提高黏结效果和增强耐久性以及降低配合成本等方面的因素考虑，往往需要在黏合配方体系中以间-甲-白黏合体系为主的同时并用其他黏合剂，比如目前全钢子午线轮胎胎体胶中就大量采用了间-甲-钴和间-甲-白-钴黏合体系。实践表明，这样并用组合的配方的物理性能和工艺性能均良好，特别是黏合水平较高，并且并用体系对钢丝骨架材料镀层厚度的适应性较单纯使用钴盐体系或间-甲-白体系还好，对硫化温度也有良好的适应性。

有关研究及实践也发现，在间-甲-白体系中加入一定量的有机钴盐，可以阻止钢丝黄铜镀层中的锌成为可溶性锌，以锈斑形式沉积在钢丝的黏合界面影响黏合强度。在这种四组分黏合体系中，有机钴盐用量很小，一般为纯有机钴盐单组分黏合剂用量的 30%～50%。

进一步研究发现，间-甲-白-钴盐黏合体系可以保证钢-橡胶黏合结构老化前及湿、热、有氧、厌氧老化后的黏合强度，若在胶料中加入过硫化稳定剂 HTS（六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐的二水合物）可使钢-橡胶黏合结构在胶料过硫化后仍然稳定，过硫化稳定剂 HTS 可以在橡胶的硫原子交联键中插入六亚甲基 [$\leftarrow CH_2 \rightarrow_6$]，从而提高胶料交联键的柔顺性和耐热疲劳性，使硫化胶具有优异的

抗热返原性，同时还能保证钢-橡胶黏合结构的持久性。在这种黏合体系中，过硫化稳定剂 HTS 的用量为 1.5 质量份。

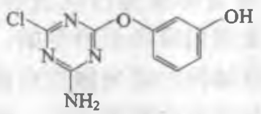
在此基础之上的研究还发现，间-甲-白-钴-HTS-Si69 黏合体系的黏合技术最适合橡胶-钢复合制品的黏合要求，这是因为过硫化稳定剂 HTS 的加入使胶料形成了与传统硫桥键不同的交联结构，再加上偶联剂 Si69，一方面可以通过分子中的硫键断裂与橡胶分子发生键合反应；另一方面其端基乙氧基会与白炭黑粒子表面的硅烷醇发生缩乙醇键合反应，最终在无机白炭黑与有机橡胶烃分子间形成桥接结构。因此，间-甲-白-钴-HTS-Si69 黏合体系能使橡胶与钢之间形成新型硫化黏合网络结构，该体系中的各黏合组分对黏合都有贡献。

3.4 三嗪黏合剂

3.4.1 黏合剂 TAR

商品名称：黏合剂 TAR（bonding agent TAR）

分子结构：



物化性质：白色或浅灰色粉末。密度 1.28g/cm³。溶于多数溶剂，不溶于水。操作人员应谨慎接触，会刺激眼睛和皮肤。主要技术指标见表 3-31。

表 3-31 黏合剂 TAR 的主要技术指标（英国 ICI 公司）

外观	含量/%	有机分散剂/%	熔点/℃	加热减量/%	灰分/%
白色或浅灰色粉末	≥79	≥19	>200	≤0.5	≤0.5

制造方法：将氨水和氢氧化钠水溶液在 0～5℃下滴加到氰脲酰氯的丙酮悬浮液中。保温后再滴加间苯二酚水溶液和氢氧化钠水溶液。保温后在 10℃下过滤，水洗，干燥后得成品。

用途用法：黏合剂 TAR 适用于天然橡胶和各种合成橡胶与镀黄铜的各类金属、45# 钢、A3 钢以及聚酯和尼龙的直接黏合，制造轮胎、输送带、胶管、胶辊、护舷、减震器等橡胶金属复合制品。

在配合上推荐如下。

在 100 质量份天然橡胶中，不溶性硫黄 IS-HS-7020 4.0 质量份/促进剂 DZ 1.1 质量份/TAR 2.5 质量份。

在 100 质量份丁腈橡胶中，不溶性硫黄 IS-HS-6033 2.5 质量份/促进剂 DM 1.0 质量份/TMTM 0.5 质量份/TAR 2.5 质量份。

在 100 质量份氯丁橡胶中，不溶性硫黄 IS-HS-6033 1.5 质量份/促进剂 DPG1.0 质量份/TMTM1.5 质量份/TAR 3.0 质量份。

在 100 质量份三元乙丙橡胶中，不溶性硫黄 IS-HS-7020 2.2 质量份/促进剂 M 1.5 质量份/TMTM 1.5 质量份/TAR 2.5 质量份。

在各种橡胶并用时，硫化-黏合体系做适当调整即可。

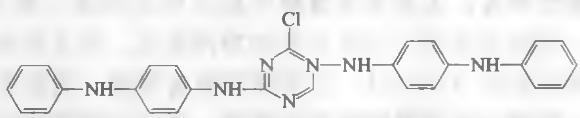
在以上各种黏合配合中，如果配用 15 质量份白炭黑等量替代炭黑，可以提高黏合的保持性。

三嗪黏合剂 TAR 是直接黏合剂，可以使硫化胶硬度适中，疲劳性好。不存在 HRH 体系间苯二酚因树脂化带来的不安全性。不需间-甲双组分所必需的分段混炼以及由此带来的繁琐操作。TAR 在胶料中易分散，不喷霜，焦烧安全性好。这种单组分黏合剂的黏合水平并不逊于 HRH 多组分体系。由于组分单一，用量不大，一般为 2～3 质量份。

3.4.2 黏合剂 TZ

商品名称： 黏合剂 TZ（bonding agent TZ；2-chloro-4,6-bis(N-phenyl-p-phnylenediamino)-1,3,5-s-triazine

分子结构：



物化性质： 灰色结晶粉末。溶于少数溶剂，不溶于水。操作人员应谨慎接触，会刺激眼睛和皮肤。具有低毒性，保质期通常为 1 年。主要技术指标见表 3-32。

表 3-32　黏合剂 TZ 的主要技术指标（美国 Uniroyal 公司）

外　观	熔点/℃	密度/(g/cm³)
灰色结晶粉末	200～205	1.13

制造方法： 在 30℃下将苯基苯二胺与氰脲酰氯在氢氧化钠水介质中反应。保温，过滤，洗涤，干燥后得产品。

用途用法： 在天然橡胶或天然橡胶与丁苯橡胶或顺丁橡胶的并用胶中，以单组分方式配用 2 质量份黏合剂 TZ，就可以获得与镀黄铜钢丝的良好黏合。在胶料中只加 1 质量份黏合剂 TZ，与镀锌钢丝的黏合水平和 HRH 体系相近。黏合剂 TZ 在高温或低温下都容易溶入胶料。在加工操作中无特殊要求。

3.4.3 黏合剂 AIR-1

商品名称： 黏合剂 AIR-1

化学组成： 有机胺类化合物与活性剂、分散剂及 SiO_2 等复配材料

物化性质： 主要技术指标见表 3-33。

表 3-33　黏合剂 AIR-1 的主要技术指标

外　观	加热减量(150℃,2h)/%	pH 值(10%水溶液)
浅黄色粉末或颗粒	40	7～11

用途用法：可显著提高橡胶与尼龙帘线间的黏合强度，并可改善胶料加工性能、不喷霜。在斜交胎配方中一般用量为 5 质量份，在管带和其他制品中用量可达 5～10 质量份。

3.4.4 黏合剂 AIR-101

商品名称：黏合剂 AIR-101

化学组成：改性三嗪、活化剂型树脂和有机催化剂的复合物

物化性质：主要技术指标见表 3-34。

表 3-34 黏合剂 AIR-101 的主要技术指标

外　　观	软化点(环球法)/℃	加热减量(65℃)/%
浅黄色粉末或颗粒	85.0～100.0	≤2.0

用途用法：能够显著提高橡胶与钢丝帘线的黏合性能，适用于全钢子午胎、半钢子午胎、巨型工程胎以及减震、耐热等特种橡胶制品。在硫化过程中，不产生有害健康的刺激性烟雾；尤其是等量替代配方中的间苯二酚-80 和间苯二酚甲醛树脂效果更好；与钴盐并用，具有良好的协同效应。在含有钴盐的黏合胶料配方中，可直接添加适量的 AIR-101，适当降低钴盐用量，能显著提高橡胶与钢丝帘线的黏合性能，减缓钴盐对橡胶的老化速率，老化后的黏合保持率高；推荐用量 1.5～2.5 质量份，用户可根据产品质量要求，确定实际用量。在混炼初期与其他配合剂一起加入。

安全事项：纸塑复合编织袋，内衬塑料袋，每袋 25.0kg。在通风干燥条件下，贮存期一年。

3.5 浸渍黏合剂

3.5.1 RFL 浸渍黏合体系

橡胶与未浸渍纤维织物用 HRH 直接黏合体系黏合后，其黏合强度达不到橡胶-织物复合物橡胶制品的要求。为此，织物在与含有 HRH 直接黏合体系的胶料黏合之前，必须对织物进行化学和物理的预处理，即用特定的液体黏合剂浸渍织物，让黏合剂组分渗透到纤维分子之间，特别是分子结构的非晶区。织物经过这种浸渍法预处理之后，才能在硫化温度下使含 HRH 直接黏合体系的胶料与织物形成有效的黏合结构。

RFL（间苯二酚-甲醛-胶乳）是纤维织物的基本浸渍黏合体系，主要用于人造丝和尼龙。RFL 浸渍体系对聚酯织物是基本无效的。但是，如果在 RFL 浸渍液中再加入特定的黏合组分，如间苯二酚-对氯苯酚-甲醛树脂或水溶性异氰酸酯，可以获得聚酯织物与橡胶的有效黏合。

RFL 浸渍体系又分两类：一类的 R 组分是直接配用间苯二酚及间苯二酚型

RFL 浸渍体系；另一类的 R 组分是配用水溶性间苯二酚-甲醛预缩合树脂，即间苯二酚树脂型 RFL 浸渍体系。

3.5.1.1　间苯二酚型 RFL 浸渍体系

在间苯二酚-甲醛-胶乳浸渍黏合体系中，影响黏合性能的因素有酚/醛配比、树脂生成条件、溶液 pH 值、胶乳类型及其对树脂的比例、催化剂组合以及浸渍液的固体总量等。要获得人造丝的最优黏合，间苯二酚与甲醛的摩尔比应在（1∶1.5）～（1∶2.5）之间；对于尼龙则在 1∶2～1∶3 之间。尼龙之所以需要较高的甲醛量，是因为在尼龙帘线中，未起作用的酰胺基团要消耗额外的甲醛而生成羟甲基。

用于人造丝的乙烯基吡啶胶乳浸渍液，胶乳含量至少为 20%～25%才能获得最佳的静态黏合强度。在严苛的使用条件下，为改善黏合性能，可以使用含量更高的胶乳。通常，含量为 80%～100%的乙烯基吡啶胶乳用作尼龙的浸渍液，在一定的烘焙的条件下，由基质黏合剂在织物中产生的黏合强度，与所生成的树脂中的每个间苯二酚交联点的平均数密切相关。在浸渍后的各步操作中，树脂会进一步产生缩合反应，硫化是最后决定交联点数目（即决定黏合强度）的操作。浸渍液不管是一段还是两段浸渍，树脂缩合反应都取决于碱浓度、熟成时间及温度。要取得浸渍尼龙的最大黏合强度，有必要对胶料的 pH 值做调整。标准的人造丝及尼龙帘线，浸渍附胶量要达到 4%～6%。人造丝帘线的烘焙条件为 150～170℃/2～3min。

尼龙 6、尼龙 66 及其他聚酰胺纤维的静态黏合强度，主要取决于 RFL 浸渍和烘焙条件（时间、温度），并且在一定的浸渍时间内，黏合强度开始随烘焙温度快速上升，在聚酰胺的特性温度下达到峰值。尼龙 66 用含 100%乙烯基吡啶胶乳的特定的 RFL 浸渍液浸胶，在 238℃/20s～200℃/120s 的条件下烘焙，可以获得最优黏合强度。尼龙 6 达到最佳黏合强度的温度稍低。为了防止帘线的膨胀，尼龙帘布必须在浸渍后于高温下经过热伸张处理。通常，一般分两段处理：第一段是在 150℃下进行干燥；第二段进行热伸张，这样可以得到最优黏合。要注意，如果这两段处理法操作时间长，会使胶浆中的 RF 烘焙过分，以致缩短帘布的使用寿命。尼龙帘线浸渍配方见表 3-35。

表 3-35　尼龙帘线浸渍配方　　单位：kg

类　别	化学药品	总　量	净　重
酚醛液	间苯二酚	10.716	10.716
	甲醛(37%)	25.672	9.6
	氢氧化钠(10%)	2.88	0.288
	水	191.148	—
	+氢氧化钠(10%)	20.20	2.20
	+水	230.416	—
胶乳	丁苯胶乳(40%)	138.0	55.2
	丁吡胶乳(40%)	138.0	55.2
	丁腈胶乳(60%)	79.0	47.4
	水	163.968	—

以上浸渍配方中，间苯二酚与甲醛的摩尔比为 1∶3.25，间苯二酚、甲醛与

胶乳质量比为1∶7.8，丁苯胶乳、丁吡胶乳及丁腈胶乳净重比为35∶35∶30，总固体含量为18.03%。

制备浸渍液时要先用少量水将间苯二酚溶解，再倒入定量水中，然后加入10%氢氧化钠，并搅拌，最后加甲醛。尼龙帘线浸渍熟成条件见表3-36。

表3-36 尼龙帘线浸渍熟成条件

液温/℃	15～16	17～20	21～22
熟成时间/h	7.0	6.5	6.0

熟成时要保持一定温度，并要慢慢搅拌。熟成终了之后，加入规定水量进行稀释，用10%氢氧化钠调整其pH值约8.5。这样就制得了酚醛液。

将丁苯胶乳、丁吡胶乳、丁腈胶乳分别用水稀释，然后徐徐倒入酚醛液中，并进行搅拌。这样配制成的浸渍液，使用温度限定在20℃以下，可以保持72h。

此外，尼龙浸渍热处理时应当掌握下列最佳条件，见表3-37。

表3-37 尼龙浸渍热处理最佳条件

项目	工艺	最佳条件
伸长/%	干燥区	1～4
	热伸长区	5.9
	热稳定区	4～10
温度/℃	干燥区前一段	90～100
	干燥区后一段	100～130
	热伸长区	180～210
	热稳定区	180～200
速度/(m/min)	—	20～24
浸渍剂吸附量/%	—	7±1

3.5.1.2 间苯二酚树脂型RFL浸渍体系

间苯二酚树脂就是间苯二酚-甲醛预缩合树脂。由于这种预缩合树脂具有进一步与甲醛或纤维和橡胶的反应能力，因此这种树脂可以用作间苯二酚给予体与亚甲基给予体组成HRH直接黏合体系，也可以与甲醛和胶乳配制成RFL浸渍液，对尼龙、人造丝、聚酯、芳纶、玻璃纤维进行黏合预浸渍处理。

用于浸渍的间苯二酚-甲醛预缩合树脂产品有美国Indspec公司生产的Penecolite Resin R-2170和R-2200。两种树脂都是水溶性的液态树脂。主要技术指标见表3-38。

表3-38 R-2170和R-2200的主要技术指标（Indspec公司）

指标	数值	
	R-2170	R-2200
树脂含量/%	75	70
pH值	0.9	1.1
黏度/Pa·s	5.0	1.3
游离间苯二酚/%	15～18	15～18
闪点(开杯)/℃	>225	>225

典型浸渍配方（按湿基质量份计）

化学药品	尼　龙	人　造　丝
R-2200(70%)	18.0	18.0
水	285.7	238.1
氢氧化钠(50%)	0.9	1.0
甲醛(37%)	12.2	12.2
乙烯基吡啶胶乳(41%)	244.0	48.9
丁苯胶乳(42%)	—	190.5
总固体含量/%	21	18

这种间苯二酚树脂型 RFL 浸渍液制备简单、迅速。先将氢氧化钠、R-2200 树脂和甲醛加到一半量的稀释水中。冷至 10～18℃，把间苯二酚树脂与甲醛的反应能力降到最低。再把剩下一半的水和树脂液加到胶乳中。充分搅拌、混匀后，可以直接浸渍。稀释水的用量按胶乳的固体含量而定。通常，人造丝用总固体量为 15%～18%，尼龙为 19%～22%。作为浸渍用胶乳，品种很多，但以乙烯基吡啶胶乳最佳，具有优异的黏合强度和操作性能，可以广泛用于尼龙、聚酯、芳纶、玻璃纤维。混合胶乳以乙烯基吡啶胶乳与丁苯胶乳等量（干基）最为适当。含 20 质量份乙烯基吡啶胶乳和 80 质量份丁苯胶乳适用于人造丝，但需要较低量甲醛。为了提高轮胎帘线的黏性和黏合强度，可以在合成胶乳中添加 20 质量份天然胶乳。

3.5.2 Pexul-RFL 浸渍黏合体系

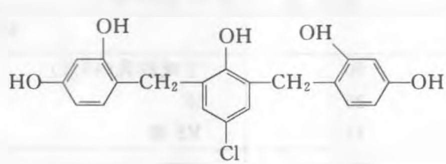
这是一种用于聚酯织物的浸渍黏合体系，由一种间苯二酚-对氯苯酚-甲醛预缩合黏合剂 Pexul 和普通的 RFL 浸渍液组成。

3.5.2.1 黏合剂 Pexul

商品名称：黏合剂 Pexul（bonding agent Pexul）；国内同类商品：黏合剂 RP

化学名称：2,6-双（2,4-二羟基苯甲基）-4-氯-苯酚［2,6-bis(2,4-di-hydroxy-phenyl-methyl)-4-chloro-phenol］

结构式：



物化性质：粉红色固体，熔点在 180～200℃。最好在 2～25℃下保存于密封容器中，有效期为 18 个月。当容器开口后，越快使用越好，比如在 6～8 个星期之内用完。尽管 Pexul 的黏合力并不因放久而劣化，但溶液的黏度会增加，使操作困难。黏度的增大会因热和暴露于空气中而加快。毒性低，但溅入眼和口中会

有刺激性，此时应立即用水冲洗。只对极少数人有过敏。

制造方法： 先将对氯苯酚与甲醛在碱性条件下缩合成二羟基对氯苯酚中间体。在100℃下再与间苯二酚缩合，过滤、水洗、干燥后，制得黏合剂 Pexul 组分。将 Pexul 固体物用 5mol/L 氨水配制成 20%的水溶液即 Pexul 黏合剂。黏合剂 Pexul 为英国 ICI 公司首创，在我国同类黏合剂商品名为 RP。

用途用法： 如果将 Pexul（5mol/L）氨水的 20%水溶液溶入普通的 RFL 浸渍液中，可以实施一浴浸渍法。如果先将 Pexul 稀溶液浸渍在聚酯织物上作基层，即一段浸渍，然后再进行 RFL 液浸渍作为外层，这就是二浴法。经过浸渍后的这种胶乳黏合剂，在烘焙过程中进行 Pexul 树脂与甲醛的预缩合反应。

3.5.2.2 Pexul-RFL

Pexul-RFL 浸渍黏合体系可分为一段浸渍和两段浸渍。

Pexul-RFL 一段浸渍是最经济的方法。首先确定 RFL 浸渍液配方（表 3-39），然后按如下步骤进行。

(1) Pexul 液 将 Pexul 固体物用 5mol/L 氨水配制成 20%的水溶液。

(2) Pexul-RFL 浸渍液 将 RFL/Pexul 按比例配制成 Pexul-RFL 浓度为 18%和 20%的浸渍液，抽出力分别为 13.2N/根和 150N/根，附胶量分别为 2.8%和 3.9%。

(3) 掺和 Pexul 液与 RFL 液的掺和是一个技术问题，容易产生操作障碍。要控制好 RF 液的缩合条件并使 RFL 液充分熟成。有时在掺和时会导致胶乳凝固，这是由于使用了未经熟成的胶乳。游离甲醛和氨反应可以产生局部热点使胶乳沉淀。RFL 液与 Pexul 掺和时，应当快速地将 RFL 液加到 Pexul 液中，并徐徐搅拌。掺和好的浸渍液可以封存于容器内保存，否则应尽快使用。

(4) 浸渍处理 织物经过 Pexul-RFL 液浸渍之后，要在 220～245℃下进行处理，处理时间视机械设备效率和织物结构、帘线支数而定。例如 1100dtex×2×(2/1000den) 在 235℃下需 30s，而 1100dtex×4×3×(3/4/1000den) 在 235℃下需 100s。这种热处理不仅是浸渍工艺的需要，而且也是对帘线或织物进行热定型，以获得物理性能的最佳平衡，因此还要选择拉伸和松弛的处理条件。RFL 浸渍液配方见表 3-39。

表 3-39 RFL 浸渍液配方 单位：质量份

RF 液		RFL 液	
水	60	丁吡胶乳(40%)	310
间苯二酚	25	水	591
甲醛(37%)	14	RF 液	99
合计	99	总量	1000
RF 液浓度/%	30.5	RFL 液浓度/%	15.4
RF 缩合条件	25℃、90min	RFL 熟成条件	室温下 48h

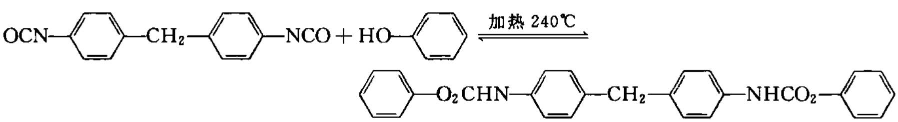
Pexul 液可以作为两段浸渍法中的第一段。先将 Pexul 稀溶液浸渍在聚酯织

物上作基层，然后再进行 RFL 液浸渍作为外层，这就是两段浸渍法。Pexul 浸渍轮胎帘线的附胶量在 1.5%时可以获得最佳黏合强度。RFL 液第二段浸渍要超过 2%的附胶量是困难的。如果在两段浸渍时都采用高温熟化，就完全能够做到高附胶量。

3.5.3 封端型异氰酸酯-RFL 浸渍黏合体系

轮胎用聚酯帘线与 RFL 浸渍黏合体系之间几乎没有黏合性，可能是由于聚酯分子结构降低了形成氢键的能力、缺少活泼氢和它的疏水性。用封端型异氰酸酯对聚酯帘线浸渍处理，也是实现聚酯织物与橡胶黏合的一种重要方法。异氰酸酯的—NCO 基对聚酯和橡胶具有特别的活性。在通常的浸渍工艺上，先用水溶性封端型异氰酸酯液浸渍，在纤维表面形成黏合基质层，即一段浸渍，然后用 RFL 液进行第二段浸渍。如果浸渍用普通非封端异氰酸酯，一段浸渍就需用有机溶剂稀释，这就带来溶剂回收、通风和毒性问题，完成工业化的技术成本会很高。

封端型异氰酸酯是异氰酸酯与含有中等活泼氢的化合物如苯酚、肟、内酰胺和丙二酸酯反应形成的可逆性加成产物。亚甲基-双（4-苯基异氰酸酯）用苯酚封端的反应如下：



这种封端异氰酸酯的加成物对水是稳定的，可以取代非封端异氰酸酯并能制成水性浸渍液。美国 Du Pont 公司最早开发的 D417 就是苯酚封端异氰酸酯-RFL 两段浸渍体系。第一段是含封端异氰酸酯的浸渍液，其中含有环氧树脂 5%的固体分散液、润湿剂和增稠剂；第二段仍然采用 RFL 浸渍液。美国 Ashland 公司开发的 Aminimide-RFL 两段浸渍体系，第一段采用掺和有环氧树脂的水溶性二异氰酸酯浸渍液；第二段采用 RFL 浸渍液。这些封端异氰酸酯浸渍液由于都是水溶性的，容易制备，不刺激皮肤，无毒，稳定性好。

D417 浸渍液配方（质量份）如下。

封端异氰酸酯 Hylene MP（40%分散液：Hylene MP38.72，润湿剂 Aerosol OT1.28，水 60.00）9.0，环氧树脂 Epon812 1.36，黄蓍树胶（2%）2.0，水 87.64，合计 100.00 质量份。或者 Hylene MP 3.50，环氧树脂 Nagase010A 1.34，润湿剂 Aerosol OT 0.10，水 95.06，合计 100.00 质量份。

Aminimide AL-X-300 浸渍液配方（质量份）如下。

第一段（固体总量 7.5%）：封端异氰酸酯 AI-X-300 2.0，环氧树脂 Epon812 1.0，甲醛（37%）0.94，润湿剂 Aerosol TO（75%）0.15，水 42.07。在配制时将 AL-X-300 和 Aerosol TO 溶于水中，然后在快速搅拌下加入 Epon812，直到 Epon812 的少量不溶物在搅拌下呈悬浮状态再加甲醛。

第二段（20 RFL）：间苯二酚-甲醛树脂（75%）8.55，水 40.0，甲醛

(37%) 5.7，氢氧化钠（1mol/L）加至 pH 值为 10～10.5，加至总量 292.5 质量份。在配制时将间苯二酚-甲醛树脂与氢氧化钠溶于（40 质量份）水中，然后加入甲醛，在搅拌下陈化 1h 后即得树脂母体。在胶乳中加入 75 质量份水，然后同时慢慢加入树脂母体和氢氧化铵，最后加水至 292.5 质量份。

3.6 胶黏剂

3.6.1 概述

胶黏剂一般是由基料、固化剂、稀释剂、增塑剂、填料、偶联剂等多种成分构成的混合物。

3.6.1.1 基料

基料即主体高分子材料，是赋予胶黏剂胶黏性的根本成分，有树脂型和橡胶型两大类，有均聚物也有共聚物，有热固性也有热塑性。粘接接头的性能主要受基料性能的影响，而基料的流变性、极性、结晶性、分子量及分布影响着物理机械性能。以下对配制胶黏剂中基料的主要要求作简要说明。

(1) 流变性 对胶黏剂用作粘接材料有许多要求，首先是要求其能润湿被粘材料和在施工过程中有一定的流动性。因此，胶黏剂基料应是具有流动性的液态物质或者能在溶剂、分散剂、热、压力的参与作用下具有一定流动性的物质，目前用作胶黏剂的酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、天然橡胶、氯丁橡胶以及淀粉、虫胶、酪朊等都属于这类物质。

对于某些本身是固态，在热及压力下不流动或流动性很差，又不溶于普通溶剂的高分子如氟树脂、涤纶、尼龙等是难以用来配制胶黏剂的。

某一种高分子材料能否用于配制胶黏剂，可以从它能否溶于烷烃、芳烃、卤烃、醇、酮、酯及水等溶剂来判断，能溶的则一般可用于配制胶黏剂，不溶的则一般不适于配制胶黏剂。

(2) 高分子材料的极性 高分子材料的极性对粘接力有很大影响，以极性大的主体材料配制的胶黏剂，对极性材料有较好的粘接力。

胶黏剂的粘接力与胶黏剂主体高分子的基团的极性大小和数量多少成正比。但是高分子化合物分子中，如果极性基团过多，又因其相互作用往往会约束其链段的扩散活动能力，从而降低粘接力。例如，用氯化聚乙烯胶黏剂粘接赛璐珞，开始时，随着氯含量的增加其粘接强度相应增加，但到一定程度后便开始下降。又如用丁腈橡胶粘接尼龙，当丁腈胶中 CN 极性基团增加到一定值时，其粘接强度最高，若超过此限度则强度下降。

(3) 高分子材料的结晶性 高分子材料的结晶性是对粘接性能影响较大的因素之一，适当的结晶性可以提高高分子材料本身的内聚强度和初黏力，因而有利于粘接，但如果结晶性过高则影响粘接力，不能用作胶黏剂，这主要因为结晶度高的高分子材料：一方面分子中极性基因受束缚，不利于移动；另一方面结晶度

越高，高分子材料的溶解性越差。一般聚乙烯、尼龙等结晶聚合物，具有良好的结晶能力；此外，随着分子中极性基团的增加，结晶能力也增高。

常见的高分子材料中，从结构规整观点来看，聚乙烯、无规聚丙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氯乙烯、聚甲醛等都具有简单的规整结构，因而容易结晶；聚酯类、聚酰胺类，链结构较复杂，但因规整，对称，空间位阻小，加之酯基或酰氨基的极性，也较易于结晶。

用共聚等方法破坏高分子材料的结构规整，如共聚聚酯、共聚尼龙、羟甲基尼龙等，因结晶性破坏可用其配制胶黏剂，无规聚丙烯也因同样原因可用于压敏胶。

(4) 高分子材料的分子量及其分布 对热塑性树脂胶黏剂，主体材料的分子量大小及其分布对粘接强度有一定影响。分子量小，分子的活动能力和胶液对被粘接材料的润湿能力强；分子量太低，又会使材料缺乏足够的内聚强度，因而影响粘接强度。因此，在选择热塑性树脂配制胶黏剂时，一般要选择分子量分布较为均匀的树脂。对热固性树脂胶黏剂来说，高聚物的分子量对粘接强度的影响主要是由胶黏剂固化剂的扩散速度、交联密度不同及其产物的性质和内聚强度不同所引起的。固化剂的分子量小，活动能力强，固化后有利于提高粘接强度，但会因交联密度大，导致脆性增加。因此，对热固性树脂胶黏剂的配制也要选择分子量适当，或高、低分子量相互配合适宜的树脂。

3.6.1.2 固化剂

固化剂是一种可使单体或低聚物变为线型高聚物或网状体型高聚物的物质，固化剂又称为硬化剂或熟化剂，有些场合称作交联剂或硫化剂。

按被固化对象的不同可将固化分为物理固化和化学固化。物理固化主要由于溶剂的挥发，乳液的凝聚，熔融体的凝固等。化学固化实质是低分子化合物与固化剂起化学反应变为大分子，或线型分子与固化剂反应变成网状大分子。

固化剂的选择应根据胶黏剂的主体材料的品质和性能不同而定。由于基料品种多，因此，固化剂也是很多的，下面仅就固化剂的共性问题作简要的叙述。

① 固化剂最好是液体，并且无毒、无味、无色。

② 固化剂与被固化物反应要平稳、放热少，以减少胶层的内应力。

③ 需要提高耐热性时，应选用分子中具有反应基团较多的固化剂。

④ 需要提高韧性时，应选用分子链较长的固化剂。

3.6.1.3 溶剂

有些胶黏剂需用溶剂，在胶黏剂配方中常用的溶剂多是低黏度的液体物质，其种类很多，主要有脂肪烃、酯类、醇类、酮类、氯代烃类、醇类、醚类、砜类和酰胺类等。

溶剂在胶黏剂中起着重要的作用。因为用于配胶的高分子物质是固态或黏稠的液体，不便施工，而加入合适的溶剂可降低胶黏剂的黏度，使其便于施工。其次，溶剂能增加胶黏剂的润湿能力和分子活动能力，从而提高粘接力。再次，溶

剂可提高胶黏剂的流平性，避免胶层厚薄不匀。

胶黏剂用溶剂极性的大小，不但影响主体材料与被粘物的结合，也是与主体材料互溶性好坏的标志，因此选择溶剂要注意溶剂的极性，通常宜选择与胶黏剂基料极性相同或相近的溶剂。一般来说，极性相近的物质具有良好的相溶性，因此，高分子材料的良溶剂必须是与其极性相同或相近的液体，高分子材料与溶剂的溶解度参数 δ 越接近，相溶性越好。用良溶剂配制的胶，不但易于涂布，而且主体材料分子在良溶剂中是舒展的，容易移动，有利于提高粘接力。

在选择溶剂时，一般要求选择挥发速率适当的溶剂或快、慢混合的溶剂。溶剂挥发过快，一方面会使胶液表面结膜，膜下的溶剂来不及挥发掉；另一方面挥发是吸热过程，如挥发过快会使胶膜表面温度降低而凝结水汽，影响粘接质量，溶剂挥发过慢，需要延长晾置时间，影响工效。

此外，选择溶剂时，也要考虑溶剂的价格、毒性和是否易得等。

3.6.1.4 增塑剂

增塑剂是一种能降低高分子化合物玻璃化温度和熔融温度，改善胶层脆性，增进熔融流动性的物质。按其作用可分为两种类型，即内增塑剂和外增塑剂。内增塑剂是可与高分子化合物发生化学反应的物质，如聚硫橡胶、液体丁腈橡胶、不饱和聚酯树脂、聚酰胺树脂等。外增塑剂是不与高分子化合物发生任何化学反应的物质，如各种酯类等。

3.6.1.5 填料

在胶黏剂组分中不与主体材料起化学反应，但可以改变其性能，降低成本的固体材料叫填料。

(1) 填料的分类 根据成分分为无机填料和有机填料。无机填料主要是矿物填料，它的加入会使胶的密度增加，脆性增加（个别影响例外），但耐热性、耐介质性能、收缩率等都会有所改善。有机填料可以改善树脂的脆性，同时密度小，但一般吸湿性高，耐热性低。

根据填料形状可分为粉末状、纤维状和片状等。粉末状填料有大理石粉、瓷粉、高岭土粉、石墨粉、氧化铝粉、金刚砂粉、玻璃粉、石棉粉、锌粉、粉末尼龙、软木粉等。纤维状填料有亚麻、麻、棉纤维、石棉纤维、玻璃以及碳纤维等。片状填料有纸、棉花、绸布、亚麻布、麻布与玻璃布等。但也有些粉末状的填料，例如云母粉，从严格定义看，它应为薄片。人们有时将片状的填料切成一定大小的小块，我们习惯称为碎屑状，其强度和性能一般介于纤维状与片状之间，在国外还使用了一种空心微球，例如酚醛树脂的空心微球。

一般来说，从填料的形状来看其力学性能是片状＞纤维状＞粉末状。但是必须注意，对单向强度而言，同一原料成分则纤维填料大于片状，例如玻璃纤维。这是由于纤维再加工成布时，在加捻与纺织过程中，玻璃纤维的强度损失了，以致玻璃纤维的单向强度大于它所组成布后片状材料的强度。

在胶黏剂中，粉末状填料应用最多，而纤维状与片状填料一般都是用在增强

方面。

(2) 填料的作用 在胶黏剂中适当地加入填料，可相对减少树脂的用量，降低成本。同时也可改善物理机械性能，如增加弹性模量，降低线膨胀系数，减少固化收缩率，增加热导率，增加抗冲击韧性，增加介电性能（电击穿强度），增加硬化后胶膜吸收振动的能力，提高使用温度，增加耐磨性能，增加粘接强度，以及改善耐水、耐介质性能。

但填料的加入也有一些副作用，如增加了黏度不利于涂布施工，丧失了透明度，容易造成气孔缺陷；增加了强度，使后加工困难；减少了耐冲击性能（对纤维状填料加入除外）与拉伸强度；增加了介电常数与介电损耗角正切值。

3.6.1.6 偶联剂

偶联剂是能同时与极性物质和非极性物质产生一定结合力的化合物，其特点是分子中同时具有极性和非极性部分的物质，它在胶黏剂工业中得到广泛的应用。

(1) 偶联剂的分类 偶联剂主要有有机铬偶联剂、有机硅偶联剂和钛酸酯偶联剂。在胶黏剂中常用的是有机硅偶联剂，其一般结构通式为 $RSiX_3$，其中 R 为有机基团，如 C_6H_5—、—CH ═CH_2 等，能与树脂结合；X 为水解基因，如—OCH_3、—OC_2H_5、—Cl 等，能与无机物表面很好地亲和。

(2) 偶联剂的作用

① 偶联剂加入后增加了主体树脂分子本身的分子间作用力，提高了胶黏剂的内聚强度。

② 增加了主体树脂与被粘物之间的结合，起了一定的“架桥”作用。

(3) 偶联剂的选择 偶联剂能与树脂中的官能团起化学反应，但不同的偶联剂具有不同的反应基团，反应基团不同，其活性也不同，对粘接性能的改善程度也不同。例如，不饱和聚酯树脂对 KH-570 效果好，环氧树脂对 KH-560 效果好。通用性好的有 KH-550，但对聚酯效果不好。

从理论来分析，树脂和偶联剂都具有一定的表面能，如前者为 γ_s，后者为 γ_e，要获得良好的偶联作用，要求 $\gamma_s > \gamma_e$。

(4) 使用偶联剂时应注意的事项

① 通常把硅烷偶联剂配成 0.5%～1%浓度的乙醇溶液，使用时涂在清洁的被粘物表面，干燥后即可上胶，所以偶联剂又称为表面处理剂，它改善了被粘物的表面性能，增进了粘接强度。

② 硅烷偶联剂也可以按树脂量的 1%～5%直接加到胶黏剂中，依靠分子的扩散作用，迁移到界面处，效果也好。

③ 偶联剂的水解和缩合速率取决于取代基因 X，如 $RSiCl_3$ 水解很快，放出的 HCl 成为 Si—OH 基进一步缩合的强烈催化剂，使之很快自聚，缩合生成高分子，这样就不易在表面形成均匀薄膜，当 X 为—OCH_3 或—OC_2H_5 时，其水解速率比较缓慢，水解产物也比较稳定，而—OCH_3 又比—OC_2H_5 的溶解性更好。

④ 偶联剂 $RSiX_3$ 中的 R 基因也要有所选择，当 R 为无反应性的烷基或芳基时，对极性树脂是不起作用的，但可用于非极性树脂，如硅橡胶、聚苯乙烯等的粘接中，当 R 为反应性官能团，如—CH ═CH_2—SH 等，要注意它与所用胶黏剂的反应性及相容性，当 R 含氨基时，是属于催化性的，能在酚醛、脲醛、三聚氰胺甲醛聚合中作催化剂，也可作环氧和聚氨酯固化剂，这时偶联剂完全与之反应形成新键，氨基硅烷类的偶联剂属于通用型，几乎能与各种树脂起偶联剂作用，但聚酯树脂例外。

⑤ 硅烷偶联剂宜在使用前配成低浓度的水溶液，并在一定时间内用完，放久了，会缓缓水解缩合而失去与表面作用的能力，影响偶联剂的效果，硅烷偶联剂的非水溶液也要密封贮存，以保持干燥。

实验使用时，偶联剂常常在表面形成一个沉积层，但真正起作用的只是单分子即可，因此，不必过多地使用偶联剂。

3.6.1.7 其他辅助材料

(1) 引发剂 引发剂是在一定条件下能分解产生自由基的物质，一般含有不饱和键的化合物如不饱和聚酯胶、厌氧胶、光敏胶等都加入某些引发剂。

常用的引发剂有过氧化二苯甲酰、过氧化环己酮、过氧化异丙苯、偶氮二异丁腈等。

(2) 促进剂 促进剂（催化剂）是能降低引发剂分解温度或加速固化剂与树脂、橡胶反应的物质。很多胶黏剂为了降低固化温度、缩短固化时间往往都添加一些促进剂。

(3) 防老剂 防老剂是能延缓高分子化合物老化的物质，对于在高温、曝晒下使用的胶黏剂和橡胶胶黏剂由于容易老化变质，一般在配胶时都加入少量防老剂。

(4) 增稠剂 有些胶黏剂的黏度很低，涂胶时容易流失或渗入被粘物孔隙中而产生缺胶等弊病，需要在这些胶中加入一些能增加黏度的物质即增稠剂。增稠剂的选择应与胶黏剂主体材料有很好的相容性。常用的增稠剂有气相二氧化硅、气溶胶、丙烯酸树脂等。

(5) 阻聚剂和稳定剂 阻聚剂是可以阻止或延缓胶黏剂中含有不饱和键的树脂、单体在贮存过程中自行交联的物质，常用的有对苯二酚等。

稳定剂是一种能提高胶在贮存时具有对热稳定性和光稳定性的物质。如氰基丙烯酸酯胶等常加入稳定剂 SO_2。

(6) 络合剂 某些络合能力强的络合剂，可以与被粘材料形成电荷转移配价键，从而增强胶黏剂的粘接强度，由于很多胶黏剂的主体材料（如环氧树脂、丁腈橡胶等）和固化剂（如乙二胺等）都有络合能力，所以必须选择络合能力很强的络合剂。常用的有 8-羟基喹啉、邻氨基酚等。

(7) 乳化剂 能使两种以上互不相溶（或部分互溶）的液体（如油和水）形成稳定的分散体系（乳状液）的物质，称为乳化剂。其作用是降低连续相与分散相之间的界面能，使它们易于乳化，并且在液滴（直径 0.1～100μm）表面上形

成双电层或薄膜，从而阻止液滴之间的相互凝结，促使乳状液稳定化。

根据亲水基团的性质可分为四类，即阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型。阴离子型有十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠等，阳离子型有季铵盐类，两性型有氨基酸类，非离子型有聚醚如 OP、OP-10、OP-7 等。

3.6.1.8 胶黏剂工业的发展趋势

(1) 天然橡胶的改性 从胶黏剂发展历史看，合成胶黏剂正在逐步取代天然产品，但在相当长的时间内，天然橡胶仍将占有重要的市场。天然橡胶的特点是价廉、易得，大多为水性胶，无污染，在包装工业中占重要地位，国外很重视这类胶的改性，以提高其粘接性能，我国也进行了许多如天然橡胶的改性工作，但在质量上与国外比尚有差距，因此还必须继续这方面的研究开发。

(2) 无溶剂型胶黏剂 政府部门和公众对溶剂向环境中的散发都越来越关注，这是由于以下的三个原因：其一，溶剂向大气层的挥发是造成光化学烟雾环境的因素之一；其二，某些溶剂可能会使得生产工人和应用人员产生慢性中毒；其三，现代的理论研究认为，溶剂的挥发（特别是卤化物溶剂）可能会破坏大气层中臭氧层，而臭氧层对于保护地球不受过量紫外线辐射起着非常重要的作用。

这样就造成一个非常重要的趋势，即溶剂型胶黏剂将不断向非溶剂型胶黏剂过渡，如热熔胶、反应型胶和水基型的胶黏剂。以水基型胶黏剂代替有机溶剂型胶黏剂受到干燥时间的限制，因而热熔型和反应型胶黏剂看来更会受以后市场的青睐。

热熔胶黏剂具有快速粘接、节能、无公害、低成本等特点，适用于高速生产流水线，因而得到快速增长。20 世纪 70 年代各国产量平均增长 10%～20%，80 年代后增长速度仍然很快，如美国平均增长率达 8.8%，消耗量从 1980 年的 23.9 万吨增至 1996 年的 48.5 万吨。在日本，新上的装置几乎全部为热熔胶装置，热熔胶中以 EVA、PE 和无规 PP 树脂占绝大部分。以美国为例，热熔胶主要用于包装和书籍装订（占 2/3），其次是压敏胶带（占 11%）。

20 世纪 70 年代后期，我国开始研制热熔胶，主要是 EVA 型，用于书籍无线装订和塑料制品粘接。因受原料及涂布设备的限制，使其特长不能得到充分发挥，发展不及国外迅速，品种也不够多样。进入 80 年代后，我国轻纺工业（服装、印刷包装、食品）、电子工业、建筑工业、汽车工业等迅速发展，各种生产线纷纷引进，使固化速率变快，适于自动化流水线生产的热熔胶得到了迅猛的发展，反应型热熔胶也已问世。目前，我国可以生产的热熔胶的品种有：EVA、聚酯、聚氨酯、聚烯烃类热塑性弹性体等。

目前用于热熔胶的几种主要原料（EVA、PA、PBT、PE、SBS 等）尚需大量进口，国产原料不能满足要求。此外，根据引进先进自动流水线的需要和使用要求，尚需研制开发新品种，其中有：①高速无线装订用热熔胶；②偏转线圈专用热熔胶；③木工封边用热熔胶；④热熔压敏卫生用品胶；⑤纺织用胶中的热熔地毯胶，服装粘接衬胶，静电植绒胶；⑥包装用胶等。

反应性胶黏剂除环氧树脂、聚氨酯、有机硅和厌氧胶黏剂外，另一个典型代

表是所谓第二代丙烯酸酯胶，例如湖北大学研制的 WH-901，它是 20 世纪 70 年代中期首先由杜邦公司开发成功的。该胶的特点是：室温快速固化，且速度可调；两组分不需严格计量调配，使用方便；粘接材料广泛，且适用于油面；该胶适用于机械、电子、建筑等部门的结构粘接和次结构粘接，最近在医疗牙科方面也取得了显著的成效。现在已出现了第三代丙烯酸酯胶，它是在第二代基础上去掉引发剂、促进剂，代之以光敏剂、增感剂，单组分包装，应用更方便。

近年来，各国针对丙烯酸酯胶的不足之处仍在进行改进提高工作，如新的单体、新促进剂的研制，对其耐水性、毒性、气味、贮存稳定性的研究等。

水基胶黏剂是指基料溶解或分散在水中的高分子物质组成的胶黏剂，分散在水中的经常以乳液形态存在，故又称为乳液胶黏剂。乳液胶黏剂的发展趋势是多元共聚，多品种掺混以达到改性，降低成本，扩大应用的目的。我国主要生产聚乙酸乙烯乳液、聚丙烯酸酯乳液、EVA 乳液和三醛胶。

(3) 新材料的应用 新的高分子材料的发展及胶黏剂工业的发展，在很大程度上还要依赖其他高分子工业的发展。如塑料、涂料工业发展中开发出的新产品，也必定会在胶黏剂工业中找到应用。另外宇航工业中对一些高性能材料的要求也反映到胶黏剂工业中，如耐高温的一些材料、聚苯并咪唑、聚酰亚胺等。应用这些材料制备的胶黏剂可以在 530℃短期应用，230℃下长期应用。所以胶黏剂的发展必须紧密注视其他工业的发展。

(4) 与胶黏剂工业相关的技术发展 胶黏剂工业的发展离不开原料、助剂、适应的设备装置和包装材料等开发和制备，更离不开胶黏技术和工艺的进步及应用领域的开辟。因此，国外很重视这方面的研究，具体表现在以下几方面。

① 对胶黏剂、密封剂性能测试，国际标准化要求加强了，各国的测试标准正在逐渐统一。

② 正努力研究粘接接头无损检测方法，提高粘接可靠性。

③ 致力开发胶黏剂专用原料、助剂及填料、表面处理剂和处理技术。

④ 电子计算机已用于设计胶黏剂最佳配方。

⑤ 机器人涂胶正在发展，日本、美国正在汽车电子元器件装配线中应用。

⑥ 涂胶设备精确化，开发出适用于宽配料比范围和宽黏度范围的可手动、半自动、自动双组分胶黏剂台式涂布机。

⑦ 包装容器小型化和新型化，如双组分采用双注射器一体化或一个小塑料袋装入胶液和固化剂，外用夹子使其分隔开来，使用时去掉夹子使其混合而供一次性应用。

3.6.2 偶联剂

偶联剂是一类能增进无机物与有机物之间界面结合力（黏合力）的助剂。从 20 世纪 70 年代以来得到较快发展，现在品种已达百余种。其作用机理有化学结合及物理吸着等理论解释，一般认为是化学结合，即偶联剂分子中含有两种基团：一种基团为与无机物反应的极性基团；另一种基团为与有机物（聚合物）反

应的非极性基团。偶联剂依靠此种反应将无机物和有机物结合起来。常见的偶联剂种类有：硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂。

3.6.2.1 硅烷类偶联剂概述

(1) 基本特性 硅烷类偶联剂是一类低分子有机硅化物，由硅氯仿和带有反应基团的不饱和烯烃在铂氯酸催化下反应醇解制得。

硅烷偶联剂的通式为 $R'Si(OR)_3$，式中，R′代表有机官能团，如氨基烷基、巯基烷基、乙烯基；OR代表易于水解的烷氧基团，如 OCH_3、OC_2H_5。在一定条件下，R′是可与有机聚合物发生反应的有机官能团，OR可与具有亲水表面的无机物（诸如白炭黑、硅酸盐、玻璃纤维等）发生反应，从而使橡胶与无机填充剂发生相互作用，改善无机填充剂的补强性能，故一般硅烷偶联剂兼有交联剂、润湿剂、分散剂的多种功能，但以化学反应作用为主。

在使用白炭黑的胶料中，加适量硅烷偶联剂，其胶料结合胶、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、动态模量及耐磨性能提高；而胶料黏度、硫化时间、伸长率、压缩永久变形、滞后损失减少。所以在轮胎中使用白炭黑时加硅烷偶联剂，可取得低滚动阻力（低生热）、良好抓地性能和高耐磨性能之间的最佳平衡。

用硅烷偶联剂改性白炭黑后，可提高白炭黑的表面疏水性，明显改善它对橡胶的补强性能，从而扩展了白炭黑的应用领域，提高了它的使用价值。

(2) 配合与应用 硅烷偶联剂可广泛用作非炭黑补强填充剂的改性剂，它可以直接加入胶料中，也可预先加入填充剂中。当然预先用专门技术处理填充剂后再使用的效果更好。也可用作NR、SRS、树脂体系中作非炭黑补强填充剂的改性剂，但对胶料、硫化体系有一定的选择性。如用A-151类型的硅烷偶联剂更适用于BR、EPDM及EPD；A-172（ND-78）则更适用于SBR、BR、PDM及EPD；A-174（KH-570、NDZ-604）更适用于BR、EPDM及EPD；A-1100（KH-550）更适用于SBR、EPDM、NBR及CR。而巯基硅烷偶联剂Si-69更适用于用硫黄硫化的胶料。硅烷偶联剂对其表面能生成硅烷醇基团的填充剂（白炭黑、陶土等）均适用。

硅烷偶联剂用量为填充剂用量的1%～3%，最好将偶联剂与填充剂预混合后加入胶料为好，使偶联剂在填充剂表面以均匀的薄层覆盖最为理想。

硅烷偶联剂用于石棉、钛白粉、碳酸钙改性处理，其作用不大或没有效果。用于硅酸盐类的效果较好。但因硅烷偶联剂价格高，成本提高过大，应用受到限制。

3.6.2.2 硅烷偶联剂 SG-Si 1289

商品名称： 硅烷偶联剂 SG-Si 1289 [bis-(γ-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide]

化学名称： 双-(γ-三乙氧基硅基丙基)四硫化物

国内外同类产品名称：A-1289（美国威科），Z-6940（美国道康宁公司），Si69（德国德固萨），KH-845-4，Si-69

分子式： $C_{18}H_{42}O_6S_4Si_2$

CAS 注册号：［40372-72-3］

物化性质： 分子量 539.0，本品为略带乙醇气味的淡黄色透明液体，溶于乙醇、酮类、苯、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、氯化烃，不溶于水。主要技术指标见表 3-40。

表 3-40 硅烷偶联剂 SG-Si 1289 主要技术指标

外观	总硫含量/%	氯含量/%	杂质含量/%	密度(20℃)/(g/cm³)	闪点/℃
淡黄色透明液体	21.9～23.5	≤0.4	≤4.0	1.080～1.090	≥100℃

用途用法： 有机硅烷偶联剂的分子中，同时存在两种性质和作用完全不同的官能团，一端能与有机物结合；另一端能与无机物结合，将有机物与无机物紧密地结合成一体，起着"分子桥的作用"。该产品有着特殊的补强功能和黏合性能，能够改善胶料的硫化特性、抗硫化返原特性、撕裂性能、降低磨耗，主要用于子午线轮胎，特别是采用大量白炭黑或硅酸盐等补强的绿色环保轮胎，以及大型工程轮胎、胶辊、鞋业等。用量随着白炭黑的用量变化应做适当调整。

安全事项： 遇水会释放出易燃气体乙醇，必须避免接触水或湿空气。成品用塑料桶包装，每桶净重 25kg、200kg 或 1000kg，或根据客户要求包装。密封贮存于阴凉、干燥通风处，防潮防水，远离火种、热源。成品可用一般运输工具运输，在运输过程中应防止日晒和雨淋，严防倒置和碰撞。

3.6.2.3 硅烷偶联剂 SG-Si 996

商品名称： 硅烷偶联剂 SG-Si 996［bis-(γ-triethoxysilylpropyl)-disulfide］

化学名称： 双（γ-三乙氧基硅基丙基）二硫化物

国内外同类产品名称：A-1589（美国威科），Z-6820（美国道康宁公司），Si75（德国德固萨），SG-Si996，Si-75

化学式： $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3—S_2—(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$

CAS 注册号：［56706-10-6］

物化性质： 分子量 474.8，本品为略带乙醇气味的淡黄色至浅棕色透明液体，易溶于乙醇、丙酮、苯、甲苯等多种溶剂，不溶于水。主要技术指标见表 3-41。

表 3-41 硅烷偶联剂 SG-Si 996 的主要技术指标

外观	总硫含量/%	氯含量/%	杂质含量/%	密度(20℃)/(g/cm³)	闪点/℃
黄色透明体	13.5～15.5	≤0.4	≤4.0	1.025～1.045	≥100℃

用途用法： SG-Si 996 与 SG-Si 1289 相比主要是硫含量，前者是二硫化物，后者是四硫化物，它们的作用机理完全相同，只是 SG-Si 996 在反应过程中形成游离硫的可能性小，对加工安全性有利。

安全事项： 遇水会释放出易燃气体乙醇，必须避免接触水或湿空气。成品用塑料桶包装，每桶净重 10kg、25kg、200kg，或根据客户要求包装。密封贮存于

阴凉、干燥通风处，防潮防水，远离火种、火源。成品可用一般运输工具运输，在运输过程中应防止日晒和雨淋，严防倒置和碰撞。

3.6.2.4　硅烷偶联剂 SG-Si 998

商品名称：硅烷偶联剂 SG-Si 998 [bis-(γ-triethoxysilylpropyl)-disulfide]

化学名称：双(γ-三乙氧基硅基丙基)二硫化物

国内外同类产品名称：A-1589（美国威科），Z-6820（美国道康宁公司），Si75（德国德固萨）

分子式：$C_{18}H_{42}O_6Si_2S_2$

CAS 注册号：[56706-10-6]

物化性质：分子量 474.8，本品为略带乙醇气味的淡黄色至浅棕色透明液体，易溶于乙醇、丙酮、苯、甲苯等多种溶剂，不溶于水。主要技术指标见表 3-42。

表 3-42　硅烷偶联剂 SG-Si 998 的主要技术指标

项　目	指　标
外观	黄色透明体
密度(20℃)/(g/cm³)	1.020～1.040
闪点(开杯)/℃	≥100
总硫含量/%	13.5～15.5
氯含量/%	≤0.3
杂质含量/%	≤4.0
二硫化物含量/%	80～90

用途用法：本品是一种多官能团有机硅偶联剂。其使用特征与 SG-Si 996 相似。

安全事项：遇水会释放出易燃气体乙醇，必须避免接触水或湿空气。成品用塑料桶包装，每桶净重 10kg、25kg、200kg，或根据客户要求包装。密封贮存于阴凉、干燥通风处，防潮防水，远离火种、热源。成品可用一般运输工具运输，在运输过程中应防止日晒和雨淋，严防倒置和碰撞。

3.6.2.5　硅烷偶联剂 RSi-B

商品名称：硅烷偶联剂 RSi-B[mixture of bis-(γ-triethoxysilylproyl)-tetrasulfide and carbon black(1∶1)]

化学名称：双(γ-三乙氧基硅基丙基)四硫化物与炭黑的混合物（1∶1）；国内外同类产品名称：X50（德国德固萨）

主要特性：KH-845-4 和炭黑的混合物（质量比 1∶1），黑色固体颗粒。主要技术指标见表 3-43。

表 3-43　硅烷偶联剂 RSi-B 的主要技术指标

外　观	总硫含量/%	加热减量/%	灰分/%	丁酮不溶物/%
黑色粒状固体	11.0～13.0	≤2.0	≥11.0	49.0～55.0

用途用法：RSi-B 是 KH-845-4 硅烷偶联剂与 N-330 炭黑的混合物，在发挥与 KH-845-4 相同功用的同时操作更加方便，其应用使橡胶的物理机械性能得到改善，拉伸强度、撕裂强度、耐磨性能等均可以得到明显提高，永久变形得以降低，同时还可以降低胶料黏度、提高加工性能，特别适合用于以白炭黑或硅酸盐等为补强剂的硫化橡胶体系，其适用的填料包括白炭黑、滑石粉、黏土、云母粉、陶土等，适用的聚合物包括天然橡胶（NR)、异戊二烯橡胶（IR)、丁苯橡胶（SBR)、丁二烯橡胶（BR)、丁腈橡胶（NBR)、三元乙丙橡胶（EPDM）等。

安全事项：遇水会释放出易燃气体乙醇，必须避免接触水或湿空气。用 25kg 牛皮纸袋或 40L 塑料桶包装，也可根据客户要求包装。密封贮存于阴凉、干燥通风处，防潮防水，远离火种、热源。成品可用一般运输工具运输，在运输的过程中应防止日晒和雨淋，严防倒置和碰撞。

3.6.2.6 钛酸酯类偶联剂概述

(1) 基本特性 钛酸酯类偶联剂由烷基钛酸酯与双官能团或多功能基有机物反应制得。

钛酸酯类偶联剂品种较多，主要品种有以下四类：单烷氧基型（NDZ-101)、单烷氧焦酸酯型（NDZ-201)、螯合型（NDZ-311)、配位型（NDZ-401)。

(2) 配合与应用 钛酸酯类偶联剂 101、201 适用于 NR、SBR、BR、NBR、EPDM、聚硫橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶，可降低胶料黏度、改善流动性；提高拉伸强度、伸长率；增加填充剂用量并有利于黏合或阻燃。用于某些树脂可改善加工性能并提高冲击性能。另也可在用钛白粉、碳酸钙、陶土等作填充剂的场合。

钛酸酯类偶联剂 311、401 适用于聚硫橡胶、热固性及热塑性弹性体。可降低胶料黏度、增加填充剂用量、提高冲击强度并促进黏合。也可用于滑石粉、石英粉等的改性处理。

钛酸酯类偶联剂用量为填充剂的 0.5%～3%。不同橡胶（树脂)、填充剂及不同制品，应选择适当的钛酸酯偶联剂才能获得好效果。

钛酸酯偶联剂与硅烷偶联剂的不同之处是钛酸酯偶联剂能充分发挥每个分子的作用，从而用量小，价格较低。

3.6.3 环氧树脂胶黏剂

凡含有环氧基团的高分子化合物统称为环氧树脂。以环氧树脂为基料的胶黏剂称为环氧树脂胶黏剂，俗名“万能胶”。

与其他胶黏剂相比，环氧树脂胶黏剂具有很多优点，如高的粘接性、良好的工艺性、适当的韧性及耐化学药品性。此外，使用温度广、收缩率低，并可与多种改性剂并用，从而可广泛用于金属与非金属材料的粘接。

环氧树脂胶黏剂可用于塑料、复合材料自身的粘接，也可用于塑料与其他材料的粘接，但对聚乙烯、聚四氟乙烯等塑料难于粘接。由于它有以上优点，使它在胶黏剂工业中占有重要地位，被各工业部门广泛采用。

随着新型环氧树脂与多种固化剂的合成以及各种添加剂的开发，出现了不同

类型改性的环氧树脂胶黏剂，现已发展成为军用、民用工业制品粘接不可缺少的胶黏剂之一。

3.6.3.1　环氧 65-01 胶黏剂

配方组成： 65-01 胶黏剂是一种双组分的环氧树脂基胶黏剂，其组成配方见表 3-44。

表 3-44　65-01 胶黏剂配方

组　　分	原　　料	用量/质量份
甲组分	E-51 环氧树脂	100
	丁腈橡胶-40	4
	磷酸三甲苯酯	15
	三氧化二铝(300 目)	50
乙组分	间苯二胺	15

物化性质： 粘接性能见表 3-45。

表 3-45　65-01 胶黏剂对橡胶与金属等的粘接性能

粘接材料	拉伸强度/MPa	剥离强度/(N/cm)
钢-50%天然橡胶+50%软丁苯橡胶	4.2～6.3	—
钢-30%顺丁橡胶+70%天然橡胶	5.9～6.3	80～90
钢-30%丁苯橡胶+70%天然橡胶	4.3～5.5	80～90
钢-丁苯橡胶	5.5～9.5	70～90
铝-丁苯橡胶	—	60
玻璃钢-丁腈橡胶	—	160～200

用途用法： 65-01 胶黏剂用于橡胶与金属、玻璃钢的粘接。65-01 胶黏剂的使用温度范围为－55～120℃；对丁腈橡胶、氰丁橡胶粘接性能最好。

3.6.3.2　环氧 65-02 胶黏剂

用丁腈橡胶改性的环氧树脂胶黏剂，能提高其耐热性和耐冲击强度。国产 64-02 胶和 E-5 胶即属此类。

配方组成： 64-02 胶黏剂的组成配方见表 3-46。

表 3-46　胶黏剂组成配方

原料	E-51 环氧树脂	丁腈橡胶-40	磷酸三甲酚酯	氧化铝粉	二亚乙基三胺
用量/质量份	100	4	1.5	50	12.5

用途用法： 它们为单组分的环氧胶黏剂，适用于橡胶的粘接。25～30℃下固化 48h 或 80～90℃下固化 2～3h。

3.6.4　环氧橡胶胶黏剂

配方组成： 环氧橡胶胶黏剂是以 E-51 环氧树脂为主体材料，配以丁腈橡

胶-40或端羧基液体丁腈橡胶，以间苯二胺为固化剂配制成的一种胶黏剂。环氧橡胶胶黏剂配方见表 3-47。

表 3-47 环氧橡胶胶黏剂配方

组　成	用量/质量份	
	配方 1	配方 2
E-51 环氧树脂	100	100
丁腈橡胶-40	18～20	
端羧基液体丁腈橡胶		25～35
2-乙基-4-甲基咪唑	4	10
间苯二胺	14	
二氧化硅(气相法)		0～2

制造方法：按配方，将环氧树脂、丁腈橡胶-40、2-乙基-4-甲基咪唑混合均匀，再加入间苯二胺，混合搅拌均匀即成。

用途用法：本品具有很强的粘接性能和耐介质性能，韧性好，适合于橡胶的粘接。用配好的胶涂刷在事先预热到 60℃的被粘物的两表面上，在 80℃烘箱中烘烤 30min；然后加 0.49MPa 的压力，再放入烘箱中升温固化，在 105℃固化 1h。

3.6.5 氯化橡胶胶黏剂

氯化橡胶胶黏剂是天然橡胶经氯化后所得的白色粉末状氯化橡胶加溶剂（甲苯）和改性剂等配成的一类胶黏剂。它是改性天然橡胶胶黏剂中最有意义的品种，也是橡胶与金属粘接常用的胶黏剂品种之一。

配方组成：氯化橡胶胶黏剂是氯化橡胶溶于适当溶剂中制得的均匀溶液。它经过硫化后质地脆弱，可加入氯丁橡胶或软化剂以增加韧性。常用的溶剂为甲苯和氯乙烷。其典型配方见表 3-48。

表 3-48 氯化橡胶胶黏剂典型配方

原料	氯化橡胶	聚 2,3-二氯-1,3-丁二烯	2,5-二亚硝基对甲基异丙苯	甲苯
用量/质量份	100	30	10	300

物化性质：氯化橡胶具有优良的耐化学腐蚀性、良好的黏附性和贮存稳定性。含氯量约为 60%的氯化橡胶溶于芳烃和氯烃等有机溶剂后即可用作极性橡胶和金属材料粘接的胶黏剂，经改性后，也能粘接天然橡胶与铜。胶膜耐酸、碱和海水，但不耐芳烃和油类。若加入树脂（如酚醛、醇酸等树脂）、改性剂（如芳香族亚硝基化合物）和增塑剂（邻苯二甲酸二丁酯），可显著提高氯化橡胶的粘接强度，并能用于非极性橡胶与金属的粘接。

用氯化橡胶胶黏剂粘接氯丁橡胶效果良好。胶浆中加入硫黄或铅丹可提高氯丁橡胶与黄铜的附着力。氯化橡胶与氯丁橡胶有良好的亲和力。当氯化橡胶胶黏

剂用于粘接丁腈橡胶时，应先在丁腈橡胶表面刷氯化橡胶胶浆，接着刷氯丁橡胶胶液，可获得良好的粘接效果。天然橡胶、丁苯橡胶与氯化橡胶的结合力不及丁腈橡胶和氯丁橡胶，可用氯丁橡胶作中间层以提高粘接效果。当硫化温度在150℃左右时，氯化橡胶胶黏剂的粘接力最高，因为在此条件下能在粘接面生成金属氯化物，提高了结合强度。

氯化橡胶胶黏剂主要用于天然橡胶及合成橡胶，特别是极性橡胶（氯丁橡胶和丁腈橡胶）与金属（钢、铝、铁、锌和镁）的粘接。由于其耐水及耐海水性极佳，也用作保护性表面涂料、耐碱的印刷油墨及橡胶的耐火填充剂。在氯化橡胶胶黏剂中配入卤化聚烯烃和芳香族亚硝基化合物，可显著提高粘接强度，并能成功地应用于天然橡胶与金属的粘接。氯化橡胶胶黏剂中配用多异氰酸酯，也能大大提高橡胶与金属的粘接强度。氯化橡胶不但能作为制取橡胶与金属用胶黏剂的主体材料，而且能作为辅助材料用于氯丁橡胶和丁腈橡胶胶黏剂，显著提高它们的性能。

用途用法：适用于天然橡胶与钢的粘接，经硫化后，90℃剥离强度可达3.58kN/m，而不含亚硝基的同组分胶液的剥离强度仅1.52kN/m。

3.6.6　天然胶乳胶黏剂

天然胶乳，即天然橡胶胶乳用作胶黏剂，除配入一般天然干胶用的配合剂如硫黄、氧化锌、促进剂、防老剂等外，还配有胶乳专用配合剂，如渗透剂、稳定剂、扩散剂、增黏剂等。

配方组成：天然胶乳胶黏剂配方见表 3-49。

表 3-49　天然胶乳胶黏剂配方

原　　料	用量/质量份	原　　料	用量/质量份
生胶	100	促进剂 M	0.6
稳定剂	0.6	促进剂 PX	0.3
促进剂 DM	1	JFC	1.8
防老剂	1.2	202 橡胶浆	9
氧化锌	1	蒸馏水	1.5
硫黄	1		

制造方法：胶乳在与配合剂混合前应先进行过滤，去掉凝胶块和其他杂质。具体加料顺序如下：天然胶乳称好后，先加稳定剂，而后加入促进剂 DM、防老剂 D、氧化锌、硫黄、促进剂 M、促进剂 PX、202 橡胶浆。在加入促进剂 PX 前，先加入稀释的 JFC，以免凝胶。加料均需在搅拌过程中进行。胶乳配方工艺中所有配合剂均需经球磨分散，然后再加入胶乳中搅拌均匀。

用途用法：用于模压皮鞋的粘接，粘接力可达 12.2kN/m，使用天然胶乳胶黏剂后，成品的开胶率由 1%下降到 0.05%。它成本低，涂胶一次即可，国内诸多鞋厂已采用。天然胶乳不仅用来作模压皮鞋的帮底胶黏剂，而且还可配入一定量的聚乙烯醇缩甲醛来粘接皮鞋底跟。

3.6.7 溶剂型天然橡胶胶黏剂

商品名称： 溶剂型天然橡胶胶黏剂

制备方法： 将天然橡胶在开炼机上塑炼，然后加入小料，经薄通后，按5～7mm厚度下片，切块备用。

配方组成： 溶剂型天然橡胶胶黏剂的配方举例见表3-50。

表3-50 溶剂型天然橡胶胶黏剂的配方举例 单位：质量份

名 称	甲组分	乙组分
烟片胶	100	100
硫黄	2	1
氧化锌	8	0
硬脂酸	0.2	0.2
防老剂D	1	1
促进剂MC	0	4
促进剂M	0	2.2

将甲组分混炼胶20质量份与汽油140质量份混合，乙组分混炼胶20质量份与汽油140质量份混合，使用前甲、乙组分按1∶1在搅拌机中制成胶浆。

用途用法： 用于室温硫化的橡胶与织物粘接。在50℃/48h后硫化胶剥离强度：橡胶-白细布1.77～2.00kN/m、橡胶-尼龙布1.63～2.43kN/m、橡胶-棉织物1.50～1.93kN/m、橡胶-红绸布0.65～0.83kN/m。

3.6.8 PMMA接枝天然橡胶胶黏剂

商品名称： PMMA接枝天然橡胶胶黏剂

制备方法： 在容器A中盛放氨水；在容器B中加入MMA将油酸及叔丁基过氧化氢溶解；在容器C中盛放四亚乙基五胺溶液。第一步，将胶乳加入反应器中，在搅拌下加入容器A中的氨水，并搅拌均匀；第二步，将容器B中的MMA溶液的1/3缓慢加入反应器，继续搅拌15min，再将容器C中的四亚乙基五胺溶液的1/3缓慢加入反应器，再继续搅拌15min，停止搅拌后反应1h。待反应温度降到30℃以下，再开动搅拌，重复第二步，直到把容器B和容器C中溶液分别加完为止。最后物料在反应器中停放8h。PMMA接枝天然橡胶胶黏剂的配方举例见表3-51。

表3-51 PMMA接枝天然橡胶胶黏剂的配方举例 单位：质量份

组 分	用 量
浓缩天然胶乳(高含氨量)	100
油酸	3
叔丁基过氧化氢	1.8
MMA	610
氨水(2%)	738
四亚乙基五胺	7

用途用法：用作浸渍或涂刷织物与橡胶的粘接。

3.6.9 环化天然橡胶胶黏剂

商品名称：环化天然橡胶胶黏剂

制备方法：将天然橡胶与环化剂对苯磺酸在炼胶机上混合后，轧成 15～20mm 胶片。然后在 140℃下加热 6h。经过洗涤、干燥，制得热环化天然橡胶。将环化橡胶溶于 300 质量份苯乙烯单体中，经过金属网过滤，得到改性的环化橡胶液。用作胶黏剂前加入过氧化苯甲酰 2 质量份，混匀即用。环化天然橡胶胶黏剂的配方举例见表 3-52。

表 3-52 环化天然橡胶胶黏剂的配方举例 单位：质量份

组分	用量
天然橡胶	100
苯乙烯	300
对苯磺酸	7.5
过氧化苯甲酰	2

用途用法：用于聚异丁烯与金属、混凝土或木材的粘接。拉伸强度：聚异丁烯-金属 2.45MPa，聚异丁烯-混凝土 1.6MPa，聚异丁烯-木材 1.4MPa。

3.6.10 溶剂型氯丁橡胶胶黏剂

商品名称：溶剂型氯丁橡胶

制备方法：将氯丁橡胶在 30～40℃塑炼后，在炼胶机上依次加入防老剂、氧化镁、氧化锌和 2402 树脂。按 5mm 厚度下片，切块。将溶剂和胶块放入搅拌机，缓慢搅拌直至成为均一胶浆。溶剂型氯丁橡胶胶黏剂的配方举例见表 3-53。

表 3-53 溶剂型氯丁橡胶胶黏剂的配方举例 单位：质量份

组分	用量
氯丁橡胶	100
2402 树脂	45
氧化镁	6
氧化锌	5
防老剂 D	2
甲苯	158
乙酸乙酯	158

用途用法：用于帆布与不锈钢粘接。老化 7 天后的剥离强度为 42N/cm。

3.6.11 胶乳型氯丁橡胶胶黏剂

商品名称：胶乳型氯丁橡胶胶黏剂

制备方法：把甲苯放入搅拌机，在搅拌下加入 2402 树脂、含有阴离子的表面

活性剂、非离子型表面活性剂和水。待树脂溶解并均匀后，依次加入胶乳、氧化锌和防老剂。继续搅拌成均匀的胶浆。胶乳型氯丁橡胶胶黏剂的配方举例见表 3-54。

表 3-54 胶乳型氯丁橡胶胶黏剂的配方举例 单位：质量份

组分	用量
2402 树脂	50
甲苯	37.5
水	30
阳离子表面活性剂	2
非离子表面活性剂	1.75
氯丁胶乳	323
氧化锌	4
防老剂 D	2

用途用法：用于 110℃橡胶与橡胶、150℃下木材与木材以及不锈钢与帆布的粘接。剥离强度约为 160N/cm。

参考文献

[1] 约翰·萨默 G 主编．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.

[2] 约翰·迪克 S 主编．橡胶技术：配合与性能测试．游长江，贾德民等译．北京：化学工业出版社，2007.

[3] 吕百龄，刘登祥．实用橡胶手册．北京：化学工业出版社，2001.

[4] 吕咏梅．橡胶助剂生产市场回顾与展望．橡胶助剂工业，2011 (1)：3.

[5] 张新民，许春华．中国橡胶助剂工业科技发展报告．北京：中国商业出版社，2009.

[6] 梁俐，郭扬．钴盐对子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线之间黏合力的影响．轮胎工业，2001 (21)：4

[7] 君轩．直接黏合体系．世界橡胶工业，2008 (35)：11.

[8] 中国化工学会橡胶专业委员会．橡胶助剂手册．北京：化学工业版社，2000.

[9] 游长江，贾德民，曾幸荣．橡胶工业手册：试验与检验．第 3 版．北京：化学工业出版社，2011.

[10] 于清溪．橡胶原材料手册．第 2 版．北京：化学工业出版社，2007.

第4章 增 塑 剂

4.1 概述

橡胶增塑剂是经过用于改善橡胶加工性能和使用性能的一种助剂，可以使得橡胶分子间的作用力降低，从而降低橡胶的玻璃化温度，增加橡胶的可塑性、流动性，便于压延、压出等成型操作，同时还能改善硫化胶的某些物理机械性能，如降低硬度和定伸应力，赋予较高的弹性和较低的生热，提高耐寒性等。

4.1.1 增塑剂的定义、分类与性质

凡能把橡胶分子分开，从而降低其玻璃化转变温度以及未硫化胶熔融黏度和硫化胶硬度的物质称为增塑剂。在橡胶工业中，过去也曾称为“软化剂”。本书将这两个术语统一起来，统称为“增塑剂”。

增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子间的次价键，即范德华力，从而增加聚合物分子链的移动性，降低聚合物分子链的结晶性，增加聚合物的塑性。表现为聚合物的硬度、模量、软化温度和脆化温度下降，而伸长率、屈挠性和柔韧性提高。

增塑剂的分类方法很多，根据分子量大小的不同，可分为单体型和聚合型两类；根据增塑剂作用原理和作用方式的不同，可分为内增塑和外增塑两种；根据增塑剂和高分子化合物相容性不同，可分为主增塑剂和助增塑剂；根据增塑剂的性能不同，可分为通用增塑剂和特殊增塑剂（包括耐寒增塑剂、耐热增塑剂、阻燃增塑剂等）；根据增塑剂的毒性大小的不同，可分为有毒增塑剂、低毒增塑剂和无毒增塑剂；根据增塑剂化学结构分类是常用的分类方法。

根据化学结构可分为：

① 邻苯二甲酸酯（如：邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二戊酯等）；

② 脂肪族二元酸酯（如：己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯）；

③ 磷酸酯（如：磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯）；

④ 环氧化合物（如：环氧化大豆油、环氧油酸丁酯）；

⑤ 聚合型增塑剂（如：己二酸丙二醇、聚酯）；

⑥ 苯多酸酯（如：1,2,4-偏苯三酸三异辛酯）；

⑦ 含氯增塑剂（如：氯化石蜡、五氯硬脂酸甲酯）；

⑧ 烷基磺酸酯；

⑨ 多元醇酯；

⑩ 环保型增塑剂；

⑪ 其他增塑剂。

实际上，每种增塑剂很难完全满足上述性能要求。因此，多数情况是两种或两种以上的增塑剂合用，并把增塑效果大的叫“主增塑剂”，把起辅助作用的叫“助增塑剂”。在混炼时加到胶料中的石油系油品称为操作油或加工油。在合成橡胶生产时为了改善胶料的某些特定性能直接加到橡胶中的油品，其用量在15质量份以上时称填充油，14质量份以下时称操作油。

化学增塑剂多为合成产品，在分子中引入了活泼原子或基团，增塑效力强，用量少，而且对胶料的物理机械性能几乎没有影响。化学增塑剂与物理增塑剂相比，可以降低塑炼温度，在60℃下可以完成塑炼，可以提高塑炼速率，降低能耗。化学增塑剂的增塑作用通常在硫黄加入后即行终止。

4.1.2 增塑剂的结构与作用

由于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶和三元乙丙橡胶的分子量很大，多为无官能团的无定形结构，且具有弹性，为了在加工时使这些非极性分子能够相对移动产生变形性，传统上是在混炼时添加一定量的无官能团结构的脂肪烃、环烷烃或芳香烃油品增塑剂。对于极性橡胶，必须配用脂肪酸或其酯，或其卤代烃类极性增塑剂。增塑剂在功用上是为了增加胶料的润湿性、流动性和变形性。实际上是增加胶料的可塑性，使加工操作变得容易。

4.1.3 增塑剂的增塑机理

4.1.3.1 对抗塑化作用的主要因素

(1) 聚合物的分子间力 当把增塑剂加入聚合物中后，增塑剂分子相互之间、增塑剂与聚合物分子之间的相互作用力是很重要的。除非所有这些相互作用（增塑剂与增塑剂之间、增塑剂与聚合物之间、聚合物与聚合物之间）都是同样大小时，才可能没有增塑作用和反增塑作用。分子之间的作用力有范德华力和氢键。

范德华力是在物质的聚集态中分子与分子之间存在着的一种较弱的引力。范德华力包括色散力、诱导力和取向力。范德华力的作用范围只有零点几纳米。

① 色散力 色散力存在于所有极性或非极性分子之间，是由于微小的瞬时偶极的相互作用使挨近的偶极处于异极相邻状态而产生的一种引力。但是只有在非极性体系中，如苯、聚乙烯或聚苯乙烯中，色散力才占较主要的成分。

② 诱导力 当一个具有固有偶极的分子在相邻的一个非极性分子中诱导出

一个诱导偶极时，诱导偶极和固有偶极之间的引力叫做诱导力。因为芳香族化合物的 π 电子能高度极化，所以影响特别强，如低分子量的酯与聚乙酸乙烯之间主要是诱导力。

③ 取向力 当极性分子相互靠近时，由于固有偶极的取向而引起分子间的一种作用力叫取向力。如酯类增塑剂与聚氯乙烯或与硝酸纤维素的相互作用就是代表性的例子。

氢键是在含有—OH 或—NH—基团的分子，如聚酰胺、聚乙烯醇、纤维素等，在分子间、有时在分子内形成的作用力。氢键是一种比较强的相互作用键，它们妨碍增塑剂分子插入聚合物分子间，如果氢键沿聚合物分子链分布越密，相应地对抗增塑剂插入的作用也越强。因此要求增塑剂与聚合物分子也能产生类似的强的作用。另外随着温度的升高，分子间的吸引作用由于氢键的减少而显著削弱，这是因为分子的热运动妨碍了聚合物分子的取向。

(2) 聚合物的结晶度 空间有规结构的聚合物的分子链在适当的条件下能够结晶，即链状分子从缠绕的和杂乱的状态变成紧密折叠成行的有规则状态。在一般条件下，工业生产的聚合物不可能是完全结晶的，而往往是由结晶区散插在无定形区构成的。

显然，增塑剂的分子插入结晶区要比插入无定形区困难得多，因为在结晶区的聚合物链与链之间的自由空间很小。如果增塑剂的分子仅能插入部分结晶的聚合物的无定形区，则此增塑剂便是非溶剂型增塑剂，即助增塑剂。如果增塑剂的分子既能插入聚合物的无定形区，同时又能插入结晶区，则此增塑剂便是溶剂型增塑剂，即主增塑剂。

4.1.3.2 物理增塑机理

(1) 润滑理论 这个理论认为，增塑剂在橡胶中的作用就像油在两个移动的物体之间起到的润滑剂作用一样，都能促进在加工时橡胶大分子之间相互移动。这种橡胶分子外润滑作用的产生，主要是由于增塑剂分子包围了橡胶大分子，小分子容易运动，带动了大分子相对运动，降低了橡胶分子上的界面能，减少了分子内部的抗形变，克服了橡胶分子之间直接的相互滑动摩擦和范德华力所产生的黏附力。

(2) 凝胶理论 凝胶是橡胶分子在一定间隔尺寸上或多或少产生分子间的连接点，即凝胶点。如果这种凝胶点平均相距靠近，可以造成橡胶弹性极限降低，不能轻易靠分子内部作用的方法使之变形，也难于在力的作用下完成分子相对运动。天然橡胶最容易产生凝胶现象。各种橡胶的混炼胶的轻微早期硫化也属于凝胶性质。

凝胶理论认为，增塑剂的作用是把沿橡胶分子链间许多连接点隔断，同时把橡胶分子聚集在一起的作用力中心遮蔽起来。这些作用力中心有分子间作用力、氢键、结晶或主价力。这就使得一些增塑剂分子可以把橡胶分子链上的连接点的中心有选择性地溶剂化，其结果变得就像橡胶分子链上只有很少的连接点一样。而另一些增塑剂分子虽然没有向橡胶分子集合，但可以使凝胶溶胀，促使橡胶分

子相互移动，增加分子的柔顺性。

(3) 自由体积理论 润滑理论和凝胶理论很容易由直观结构发展而来，并且两者都简单相似。自由体积理论是由结晶、玻璃态和液体性质发展起来的，要用大量数据推算证实其可靠性。弹性体的自由体积主要受三个因素的影响，即链端的移动、侧链的移动和主链的移动，而这些移动又与下列因素有关，即：

① 润湿、表面吸附；

② 表面溶解或表面混入；

③ 吸收、扩散、开始溶胀；

④ 极性基的离解与隔离，发生无定形区溶解；

⑤ 结构破坏，一些晶区发生松解、扩散和溶解；

⑥ 增塑剂作用平衡后重新建立结构。

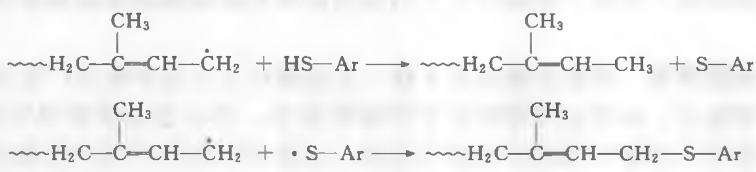
可以看出，以自由体积概念为基础的自由体积理论，用以解释增塑剂对橡胶的增塑机理是一个复杂的数学处理过程。

4.1.3.3 化学增塑机理

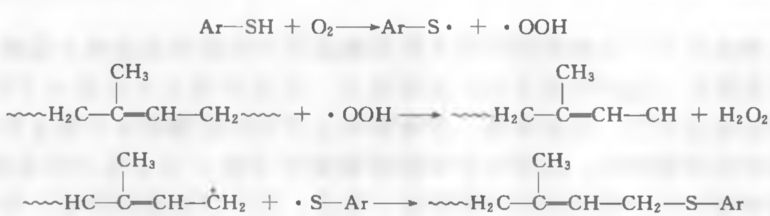
橡胶在加工之前，必须先进行塑炼，即用机械方法将橡胶分子破断，减小其分子量，使橡胶由弹性状态转变为塑性状态后，才能够进行下一步，与其他助剂物料混炼加工。如果在真空或惰性气体（如氮或二氧化碳）中进行塑炼，可以观察到橡胶分子链达不到分子断裂的目的，因为被断裂的橡胶分子自由基（R′）会再行结合。假如在有氧存在下进行塑炼，氧可以与这些自由基化合，使断裂的橡胶分子得到稳定（RO_2），由此达到橡胶塑性状态的目的。氧的需要量极微，如橡胶分子量从 300000 降至 150000 大约只需质量分数 0.02%的氧。在没有氧的条件下，某些化学药品（如各种硫酚或芳基硫化物）可以充当橡胶自由基的接受体，使自由基的断裂端得到有效稳定。

硫酚类塑解剂的塑解过程如下。

在低温缺氧条件下：



在高温有氧条件下：



五氯硫酚及其复合物是天然橡胶、合成橡胶的有效化学增塑剂或塑解剂，即热塑炼过程的催化剂，不仅可以提高塑炼速率，而且可以降低热塑炼开始进行的温度。

4.2 增塑剂Ⅰ

增塑剂Ⅰ都是经过化学合成制得，它广泛应用于聚氯乙烯加工、橡胶加工、涂料、合成革、家用电器和电线电缆料的生产中，在化工产品中占有重要地位。目前应用的增塑剂约有 500 多种，最常用的是羟酸酯、磷酸酯、烃类、卤代烷烃、醚类、聚乙二醇、环氧化合物、磺酰胺等。

4.2.1 邻苯二甲酸酯类

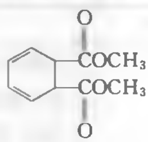
邻苯二甲酸酯是以邻苯二甲酸酐与醇经过酯化反应而得，是目前最广泛使用的主增塑剂。它的品种多、产量高，并具有色泽浅、毒性低、电性能好、挥发性小、气味少、耐低温性一般等特点。目前邻苯二酸酯类的消耗量占增塑剂总消耗量的 80%～85%，其中最常用的是邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异辛酯两种。

4.2.1.1 邻苯二甲酸二甲酯

商品名称：增塑剂 DMP（plastifier DMP）

化学名称：邻苯二甲酸二甲酯（dimethyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid dimethyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[131-11-3]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与甲醇酯化而得。分子式 $C_{10}H_{10}O_4$，分子量为 194，无色，透明油状液体，微具芳香味，溶于许多有机溶剂，不溶于水，是硝酸纤维素、乙酸纤维素、塑料、橡胶的良好溶剂，与橡胶、氯化橡胶、乙基纤维素、乙烯基树脂、达玛树脂等天然树脂相容。主要技术指标参见表 4-1。

用途用法：适用于天然橡胶及合成橡胶，特别是氯丁橡胶和丁腈橡胶，也适用于树脂，可作增塑剂。添加 DMP 能缩短混炼时间，有助于加工，硫化胶柔软。对丁腈橡胶稍有活化作用。互溶性强，黏着性和耐水性良好，但挥发性大，低温结晶，因而常与其他增塑剂并用。

安全事项：邻苯二甲酸二甲酯吸入和摄入均有毒，有刺激性，能刺激鼻、眼和上呼吸道系统，对皮肤无刺激和过敏性。大剂量可引起麻醉作用。误食可引起胃肠道刺激，长时间接触可能引起多发性神经炎。

表 4-1　邻苯二甲酸二甲酯主要技术指标

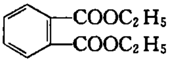
项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以苯二甲酸计)/%	0.01	酯含量/%	98
沸点(1.33kPa)/℃	182	折射率	约 1.5132(25℃)
色泽(APHA)	<30	水中溶解度/%	0.45(25℃)
密度/(g/cm³)	1.188～1.192(25℃)	闪点(开杯)/℃	151
燃点/℃	154	蒸气压/Pa	1.33(25℃)
凝固点/℃	−1	运动黏度/(×10⁻⁶m²/s)	11.03(20℃)

4.2.1.2 邻苯二甲酸二乙酯

商品名称： 增塑剂 DEP（plastifier DEP）

化学名称： 邻苯二甲酸二乙酯（diethyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid diethyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：［84-66-4］

物化性质： 由邻苯二甲酸酐与乙醇酯化而得。其分子式为 $C_{12}H_{14}O_4$，分子量为 222，无色透明油状液体。微有芳香味、味苦。易燃。溶于大多数有机溶剂，与脂肪烃部分相溶。与醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、乙基纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等大多数树脂有良好的相容性。主要技术指标参见表 4-2。

表 4-2　邻苯二甲酸二乙酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.01	折射率	1.4990(25℃)
沸点(101.33kPa)/℃	296.1	水中溶解度/%	0.1(25℃)
色泽(APHA)	<30	闪点(开杯)/℃	153
密度/(g/cm³)	1.117～1.121	蒸气压/Pa	1860.2(163℃)
燃点/℃	155	运动黏度/(×10⁻⁶m²/s)	1.657(100℃)
酯含量/%	99～100		

用途用法： 适用于天然橡胶及合成橡胶，特别是丁腈橡胶，还可用于纤维素树脂的增塑剂，使纤维素树脂有良好的成膜性、黏着性和防水性，其膜的低温性和防水性比 DMP 好。此外还可用于香精油、杀虫喷雾剂的固定剂和填充剂及生产某些薄膜时的湿润剂。

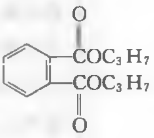
安全事项： 对皮肤有轻度刺激，可麻痹中枢神经系统，在工业应用时有慢性职业中毒报告。

4.2.1.3 邻苯二甲酸二丙酯

商品名称： 增塑剂 DPRP（plastifier DPRP）

化学名称：邻苯二甲酸二丙酯（dipropyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid dipropyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[131-16-8]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与丙醇酯化而得。其分子式为 $C_{14}H_{18}O_4$，分子量为 250，无色易流动液体，在水中溶解度很低，可作为乙酸纤维素和硝酸纤维素的增塑剂。主要技术指标参见表 4-3。

表 4-3　邻苯二甲酸二丙酯主要技术指标

沸点(133.3Pa)/℃	相对密度(25℃)/(g/cm³)	折射率(25℃)	水中溶解度(25℃)/%
130	1.070～1.072	1.494	0.015

用途用法：可作为醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素和硝酸纤维素的增塑剂，但挥发性大，实际应用很少。

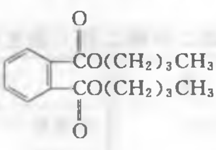
安全事项：急性毒性不大，大剂量可致畸变或突变。

4.2.1.4　邻苯二甲酸二正丁酯

商品名称：增塑剂 DBP（plastifier DBP）

化学名称：邻苯二甲酸二正丁酯（di-*n*-butyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid di-*n*-butyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[84-74-2]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与正丁醇酯化制得，其分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$，分子量为 278，透明无色或黄色液体，稍有味，与大多数有机溶剂、树脂、油、烃混溶，与天然橡胶、合成橡胶、乙烯基树脂、硝基纤维素等相容。主要技术指标参见表 4-4。

用途用法：用于天然橡胶及合成橡胶，特别是氯丁橡胶和丁腈橡胶，还适用于聚氯乙烯。添加 DBP 能缩短混炼时间，提高可塑度，有助于加工，有很好的增塑作用，稳定性、耐屈挠性、黏着性和防水性良好，易挥发，在水中溶解度大，耐久性差，低温使用时效果好。

表 4-4 邻苯二甲酸二正丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.001	酯含量/%	99～100
沸点(101.33kPa)/℃	340	折射率	1.4921(20℃)
色泽(APHA)	<30	水中溶解度/%	<0.01(20℃)
密度/(g/cm^3)	1.042～1.049(25℃)	闪点(开杯)/℃	185
着火点/℃	192	蒸气压/Pa	133.32(150℃)
凝固点/℃	−35	运动黏度/$\times 10^{-3}$Pa·s	20.3(20℃)

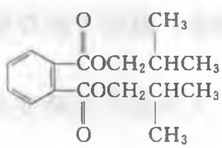
安全事项：DBP雾对黏膜有刺激作用。吞咽、接触眼睛和皮肤、吸入烟雾或飞沫对身体有害，使鼻、咽发炎，恶心、眩晕、流泪或眼睛红肿。

4.2.1.5 邻苯二甲酸二异丁酯

商品名称：增塑剂 DIBP（plastifier DIBP）

化学名称：苯二甲酸二异丁酯（diisobutyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid diisobutyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[84-69-5]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与异丁醇酯化制得，分子量为278，透明无色液体，微具愉快的气味，与大多数有机溶剂、烃混溶，与醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝基纤维素、乙基纤维素、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、乙酸丁酸纤维素树脂等相容。主要技术指标参见表 4-5。

表 4-5 邻苯二甲酸二异丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.01	酯含量/%	99～100
沸点(101.33kPa)/℃	327	折射率	1.4900(25℃)
色泽(APHA)	≤20	水中溶解度/(g/L)	0.05(20℃)
密度/(g/cm^3)	1.038～1.042(20℃)	闪点(开杯)/℃	177
着火点/℃	182	黏度/$\times 10^{-3}$Pa·s	36.4(25℃)
凝固点/℃	−50		

用途用法：邻苯二甲酸二丁酯有三种异构体，即二正丁酯、二异丁酯及二仲丁酯。二异丁酯是近年来随石油化学工业发展而发展起来的产品，可部分替代二正丁酯使用，但增塑效率较差。二异丁酯是氯化橡胶、丁腈橡胶的增塑剂，增塑性能与DBP类似。

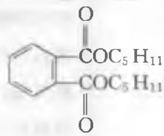
安全事项：DIBP 对皮肤有刺激和过敏反应。

4.2.1.6　邻苯二甲酸二戊酯

商品名称：增塑剂 DPEP（plastifier DPEP）

化学名称：邻苯二甲酸二戊酯（diamyl phthalate，dipentyl phthalate）

分子结构：



CAS 登录号：[131-18-0]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与二戊醇酯化制得。分子量为 306，无色透明，微有气味的稳定液体，是高沸点增塑剂。与大多数有机溶剂混溶，是硝基纤维素、乳香、达玛树脂等的溶剂，与氯化橡胶、聚苯乙烯、天然橡胶及许多纤维素衍生物相容。有优良的耐老化特性，水溶性很低。主要技术指标参见表 4-6。

表 4-6　邻苯二甲酸二戊酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.25	折射率	1.487～1.489(25℃)
沸点(101.33kPa)/℃	336～342	水中溶解度/%	0.01(25℃)
色泽	水白色	闪点(开杯)/℃	171
密度/(g/cm³)	1.022～1.026(20℃)	蒸气压/Pa	0.133(25℃)
酯含量/%	99～100	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	31.5(20℃)

用途用法：是氯化橡胶、纤维素树脂、乙烯基树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯的增塑剂。用其制成的薄膜弹性好，耐候性和拉伸强度好，挥发度比 DBP 低。

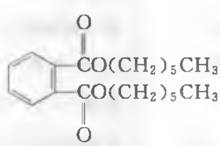
安全事项：据美国科学家研究发现，DPEP 对男性生殖系统有强毒性。

4.2.1.7　邻苯二甲酸二己酯

商品名称：增塑剂 DHP 或 D-*n*-HP（plastifier DHP）

化学名称：邻苯二甲酸二己酯（dihexyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid dihexyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[3069-96-0]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与正己醇酯化制得。分子量为 334，微有气味的

浅黄色液体，持久性和热稳定性特别好，熔点特别低。能溶于大多数溶剂，常温时不溶于水，与许多天然树脂、合成树脂、溶剂和其他增塑剂相容，挥发速率低，属于低温耐久性增塑剂。主要技术指标参见表 4-7。

表 4-7 邻苯二甲酸二己酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以 HAc 计)/%	≤0.02	水中溶解度/%	<0.025(20℃)
沸点(667Pa)/℃	220	闪点(开杯)/℃	193
密度/(g/cm³)	1.0074(20℃)	蒸气压/Pa	266.7(200℃)
酯含量/%	>97	溶解水/%	0.24(20℃)
折射率	1.4911(20℃)		

用途用法：适于氯丁橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶，还适于聚氯乙烯。添加本品可提高胶的可塑度，改善加工性能。具有良好的耐热、耐光和耐寒性能，吸水性小。

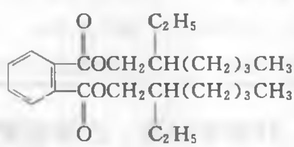
安全事项：对皮肤和眼睛有轻微刺激。

4.2.1.8 邻苯二甲酸二辛酯

商品名称：增塑剂 DOP（plastifier DOP）

化学名称：邻苯二甲酸二辛酯［di(2-ethyl hexyl)phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid di(2-ethylhexyl) ester］

分子结构：



CAS 登录号：［117-81-7］

物化性质：由邻苯二甲酸酐与辛醇酯化制得。分子量为 390，无色油状液体，基本上无味，溶于脂肪烃和芳香烃，微溶于甘油、乙二醇和一些胺类。主要技术指标参见表 4-8。

表 4-8 邻苯二甲酸二辛酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.007	酯含量/%	>99
沸点(101.33kPa)/℃	370	折射率	1.485(25℃)
色泽(APHA)	<50	水中溶解度/%	<0.01(25℃)
密度/(g/cm³)	0.986(20℃)	闪点(开杯)/℃	210
着火点/℃	240	黏度/×10⁻³Pa·s	122(10℃)
凝固点/℃	−55～−50	比热容(50～150℃)/[J/(g·℃)]	0.57

用途用法：可用于氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶及乙烯基化合物的增塑

剂，还可用作耐寒剂。增塑效率高、挥发性低、电性能、耐热及耐紫外性能好。可提高橡胶制品的回弹性，降低压缩永久变形。其耐寒性能与工艺性能介于 DBP 和 DOS 之间。具有良好的低温柔性、弹性、压延和压出性能，硫化胶的拉伸强度高。

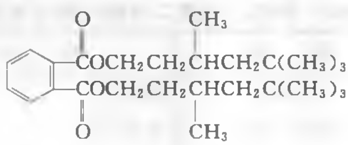
安全事项：本品毒性低，对动物皮肤和眼睛有轻微刺激作用，对人的皮肤无刺激性和敏感性。

4.2.1.9 邻苯二甲酸二壬酯

商品名称：增塑剂 DNP（plastifier DNP）

化学名称：邻苯二甲酸二壬酯［dinonyl phthalate，di(3,5,5-trimethyl hexyl) phthalate］

分子结构：



CAS 登录号：［84-76-4］

物化性质：由邻苯二甲酸酐与正壬醇酯化制得。分子量为 418，无色黏稠液体，挥发度低，与聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚苯乙烯相容，与聚乙烯醇缩丁醛、聚乙酸乙烯酯、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维部分相容，与醋酸纤维素和甲基丙烯酸甲酯不相容。主要技术指标参见表 4-9。

表 4-9 邻苯二甲酸二壬酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	>0.05	折射率	1.4860(20℃)
沸点(655.5Pa)/℃	246	闪点(开杯)/℃	216
密度/(g/cm³)	0.968(20℃)	蒸气压/Pa	0.133(100℃)
酯含量/%	>98	黏度/($\times10^{-6}m^2/s$)	70(25℃)

注：不同公司产品略有不同。

用途用法：可用于丁腈橡胶的增塑剂，可使被增塑的制品具有良好的耐热、耐光、耐老化和电绝缘性能。耐水抽出性比 DOP 好，增塑效率比 DOP 低，耐寒性也比较差，不适合制作低温制品。

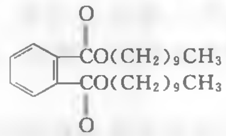
安全事项：以前有数据报道，本品毒性较低，但随着毒性试验的深入，已发现其对人体肝肾器官有一定危害。

4.2.1.10 邻苯二甲酸二癸酯

商品名称：增塑剂 DDP（plastifier DDP）

化学名称：邻苯二甲酸二癸酯（didecyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid didecyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[88-77-5]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与癸醇酯化制得。其分子式为 $C_{28}H_{46}O_4$，分子量为 446。在工业商品中没有完全是直链的邻苯二甲酸二癸酯，都是含支链的混合酯。因分子异构体比例不同，商品名称也不同。有的叫邻苯二甲酸二癸酯，有的叫邻苯二甲酸二异癸酯，但两者性质基本相同。其为微有气味的无色透明低黏稠液体，挥发度低。主要技术指标参见表 4-10。

表 4-10 邻苯二甲酸二癸酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	0.003	折射率	1.4791(20℃)
沸程(533.2Pa)/℃	249～256	水分/%	0.05
色泽(APHA)	<100	流动点/℃	−47
密度/(g/cm³)	0.964(20℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	278(20℃)
凝固点/℃	−53		

用途用法：可用于氯化橡胶、合成橡胶的增塑剂，可使被增塑的制品具有良好的黏度稳定性。

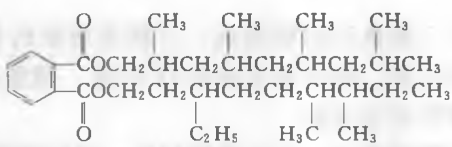
安全事项：毒性极低。毒性系数 $T=1000$，大鼠一次染毒 63mL/kg（体重）无死亡。

4.2.1.11 邻苯二甲酸双十三烷酯

商品名称：增塑剂 TDTP（plastifier DMP）

化学名称：邻苯二甲酸双十三烷酯（ditridecyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid ditridecyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[119-06-2]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与由羟基合成的高度侧链的混合 C_{13} 醇酯化制得。其分子式为 $C_{34}H_{58}O_4$，分子量为 530，为透明黏稠液体，溶于乙醇、甲苯、二甲苯和石油烃类溶剂。与聚氯乙烯、硝酸纤维、乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素相容，与聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯部分相容。电绝缘性能、耐高温性能和耐霉菌性能好，耐肥皂水抽出的性能优于许多增塑剂，甚至比聚合型增塑剂还

好。主要技术指标参见表 4-11。

表 4-11 邻苯二甲酸双十三烷酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.01	酯含量/%	≥99.6
沸点(101.33kPa)/℃	433	折射率	约 1.4845(25℃)
色泽(APHA)	20	水中溶解度/%	<0.01(25℃)
密度/(g/cm³)	0.950～0.956(25℃)	闪点(开杯)/℃	238～250
着火点/℃	272	蒸气压/Pa	2.666(150℃)
凝固点/℃	35	黏度/×10⁻³Pa·s	210～225(20℃)

用途用法：合成橡胶的主增塑剂，因为其耐挥发、耐迁移、耐高温、耐肥皂水抽出、耐霉菌和低温性能好，是电线电缆、密封垫圈等的增塑剂。

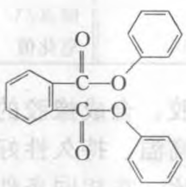
安全事项：毒性极低，几乎为增塑剂中毒性最小的一种。

4.2.1.12 邻苯二甲酸二苯酯

商品名称：增塑剂 DPP (plastifier DPP)

化学名称：邻苯二甲酸二苯酯 (diphenyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid diphenyl ester)

分子结构：



CAS 登录号：[84-62-8]

物化性质：由邻苯二甲酸酐与氯化苄在碳酸钠和三乙胺存在下加热缩合制得。其分子式为 $C_{20}H_{14}O_4$，分子量为 318，为白色不溶性结晶粉末，熔融后呈黄色或褐色液体，溶于大多数涂料溶剂、增塑剂、丙酮、酯和氯代烃。主要技术指标参见表 4-12。

表 4-12 邻苯二甲酸二苯酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
结晶温度/℃	>69	相对密度	1.28(25℃)
沸程(101.33kPa)/℃	405	水分/%	0.25
闪点/℃	224	灰分/%	<0.05
熔点/℃	69	游离酚/%	0.20
折射率	1.572(74℃)		

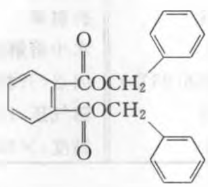
用途用法：主要用于丁腈橡胶、丁苯橡胶的增塑，因为它与水完全不溶，其增塑的制品耐水性能好，也适用于乙基纤维素、天然树脂和偏二氯乙烯-丙烯酸共聚物的增塑。

安全事项：毒性较低，可被脏器轻微吸收。

4.2.1.13 邻苯二甲酸二苄酯

商品名称： 邻苯二甲酸二苄酯（dibenzyl phthalate，1,2-benzene dicarboxylic acid dibenzyl ester）

分子结构：



CAS 登录号： [523-31-9]

物化性质： 由邻苯二甲酸酐经五氯化磷氯化和苄醇酯化制得，分子式为 $C_{22}H_{18}O_4$，分子量为 346，为微具芳香味的淡黄色液体，溶于大多数漆用溶剂。与天然橡胶和合成橡胶、聚氯乙烯及其相关聚合物、聚乙烯醇缩丁醛相容。主要技术指标参见表 4-13。

表 4-13 邻苯二甲酸二苄酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度/%	<1.0	密度/(g/cm³)	1.17(25℃)
沸点(1.33kPa)/℃	280	倾点/℃	36～38
色泽(Gardner)	<10	皂化值	315

用途用法： 主要用于天然橡胶、合成橡胶的增塑，也可用于硝基纤维素的增塑。用其生产的合成橡胶制品耐高温、持久性好、低温时柔软性好。邻苯二甲酸二苄酯较稳定，与其他增塑剂相比，在相同条件下向硝酸纤维素和涂料中迁移的较少。

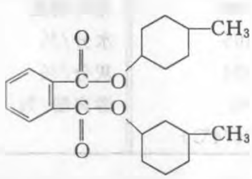
安全事项： 经研究发现，本品对生殖系统及遗传有一定的影响。

4.2.1.14 邻苯二甲酸二（甲基环己）酯

商品名称： 增塑剂 DMCP（plastifier DMCP）

化学名称： 邻苯二甲酸二(甲基环己)酯（dimethyl cyclohexyl phthalate，dimethyl cyclohexanol phthalate）

分子结构：



物化性质： 由邻苯二甲酸酐和环己醇酯化制得，分子量为 358，为微具气味的淡黄色油状液体，对光和热稳定，耐久性好，挥发度低，耐迁移，耐水，耐化学品，增塑效率高。与氯化橡胶、酚醛树脂、环氧树脂、聚苯乙烯等相容，与醋酸纤维素不相容。主要技术指标参见表 4-14。

表 4-14 邻苯二甲酸二(甲基环己)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.05	酯含量/%	>98
沸程(2.9326kPa)/℃	>250	折射率	1.516(20℃)
密度/(g/cm³)	1.675(20℃)	水中溶解度/%	<0.00005(20℃)
闪点(开杯)/℃	197	黏度/×10⁻³Pa·s	108(25℃)
凝固点/℃	0		

用途用法：用作氯化橡胶的优良增塑剂。用其增塑的氯化橡胶耐皂化和耐碱腐蚀的性能非常好，特别适用于砖石建筑、游泳池、混凝土地面的防护，其中邻苯二甲酸二(甲基环己)酯的用量可高达20%～60%。

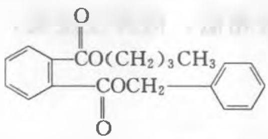
安全事项：属低毒物质。美国、意大利、荷兰允许用于食品包装材料。

4.2.1.15 邻苯二甲酸丁·苄酯

商品名称：增塑剂 BBP (plastifier DMP)

化学名称：邻苯二甲酸丁·苄酯 (*n*-butyl benzyl phthalate)

分子结构：



物化性质：由苯酐和丁醇先进行酯化生成单丁酯，然后在碳酸钠和三乙胺存在下与氯化苄缩合得到邻苯二甲酸丁·苄酯，其分子式为 $C_{19}H_{20}O_4$，分子量为312，为无色透明油状液体，微具芳香味。溶于有机溶剂和烃类，难溶于水。与大多数树脂相容，溶剂化作用很强。主要技术指标参见表 4-15。

表 4-15 邻苯二甲酸丁·苄酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
沸点(101.3kPa)/℃	370	折射率	1.535～1.540(25℃)
密度/(g/cm³)	1.111～1.123(25℃)	水中溶解度/%	0.0003(30℃)
闪点(开杯)/℃	199	蒸气压/Pa	14.4(250℃)
着火点/℃	232	黏度/×10⁻³Pa·s	41.5(25℃)

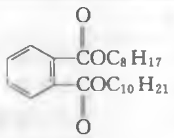
用途用法：可用于天然橡胶、合成橡胶的增塑软化剂。其耐热、耐光和耐寒性能好，耐水、耐油抽出，高温时挥发度小，电绝缘性能优良。所制得的产品耐磨和耐污性能特别好。邻苯二甲酸丁·苄酯也可作为氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、纤维素树脂等的增塑剂。

安全事项：低毒，毒性系数 $T=500$，对皮肤有中度刺激。动物中毒后表现为体重减轻，白细胞增加等症状。

4.2.1.16 邻苯二甲酸异辛·异癸酯

化学名称：邻苯二甲酸异辛·异癸酯 (iso-octyl-iso-decyl phthalate)

分子结构：



物化性质： 分子量418，为无色透明液体，微有味，黏度低，挥发度低。溶于丙酮、正丁醇、环己酮、四氯化碳、乙酸乙酯、乙醚、甲醇、甲乙酮、石脑油等有机溶剂。与大多数树脂、天然橡胶和合成橡胶相容。主要技术指标参见表4-16。

表 4-16 邻苯二甲酸异辛·异癸酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	<0.01	倾点/℃	−44
沸点(666.5Pa)/℃	245	折射率	1.4840
色泽(APHA)	<50	闪点(开杯)/℃	213
密度/(g/cm³)	0.977±0.003(20℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	60(25℃)
着火点/℃	247		

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的增塑剂。增塑性能和产品性能与DIOP（邻苯二甲酸二异辛酯）极相似，但挥发度低，耐迁移和耐皂水抽出性能好，低温柔软性比DIOP低。

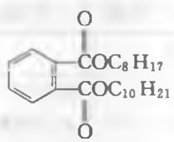
安全事项： 毒性较低。

4.2.1.17 邻苯二甲酸正辛·正癸酯

商品名称： 增塑剂NODP或DNODP（plastifier NODP or plastifier DNODP）

化学名称： 邻苯二甲酸正辛·正癸酯（*n*-octyl-*n*-decyl phthalate，mixed *n*-octyl *n*-decyl phthalate）

分子结构：



物化性质： 分子量为418，为透明流动油状液体混合酯，溶于大多数有机液体，特别易溶于甘油、乙二醇及某些胺。与DOP、磷酸三甲酯等完全混溶，与聚氯乙烯、聚苯乙烯、硝酸纤维素、氯化橡胶相容；与丁苯橡胶、醋酸纤维素等不容。低温持久性好，高温时挥发度低，热稳定性好。主要技术指标参见表4-17。

表 4-17 邻苯二甲酸正辛·正癸酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以苯二甲酸计)/%	0.05	酯含量/%	98
沸点(666.5Pa)/℃	241	折射率	1.4818(25℃)
色泽(APHA)	<80	水中溶解度/%	0.007(25℃)
密度/(g/cm³)	0.9710(25℃)	闪点(开杯)/℃	228
着火点/℃	259	介电常数	4.7(25℃)
凝固点/℃	30	黏度/(×10⁻⁶m²/s)	54.6(25℃)

用途用法： 用作氯化橡胶、丁腈橡胶乙烯基化合物的主增塑剂。具有高度的软化性，挥发度很低，电性能很好，耐热、耐光和耐水抽出，许多其他性能也比 DBP、DOP 好。与氯化橡胶和丁腈橡胶相容。易于加工成挤塑制品。

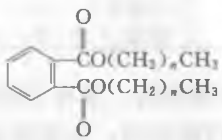
安全事项： 毒性较低，美国、日本、荷兰允许用作食品包装材料。

4.2.1.18 邻苯二甲酸 C_6～C_{10}正构醇混合酯

商品名称： 增塑剂 DNOP610（plastifier DNOP610）

化学名称： 邻苯二甲酸 C_6～C_{10} 正构醇混合酯（mixed phthalates of normal C_6～C_{10} alcohol）

分子结构：



（n=5，7，9）

物化性质： 产品为透明无色油状液体。微溶于甘油、乙二醇和某些胺类，溶于大多数有机溶剂和烃类，与各种有机溶剂的溶解情况和与树脂的相容性与 DIOP 相同。主要技术指标参见表 4-18。

表 4-18 邻苯二甲酸 C_6～C_{10} 正构醇混合酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
中沸点(533.2Pa)/℃	177～259	水中溶解度/%	＜0.01(25℃)
倾点/℃	－48	闪点(开杯)/℃	224
密度/(g/cm³)	0.978(20℃)	蒸气压/Pa	39.99(150℃)
着火点/℃	251	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	33.9(20℃)
凝固点/℃	－51	黏度/×10⁻³Pa·s	42.0(20℃)
折射率	1.485(25℃)		

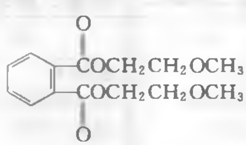
用途用法： 为丙烯腈橡胶、聚氯乙烯、乙烯基共聚物、硝基纤维素、聚苯乙烯的主增塑剂。增塑后的乙烯基塑料制品透明度好，柔软性持久，低温柔软性好，迁移性低，耐水抽出，加速老化后物理保留率高。

4.2.1.19 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯

商品名称： 增塑剂 DMEP（plastifier DMEP）

化学名称： 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯（dimethoxyethyl phthalate，dimethyl glycol phthalate；dimethyl cellosolve phthalate）

分子结构：



CAS 登录号： [117-82-8]

物化性质： 分子量为 282，产品为浅黄色或无色稳定的油状液体。微具芳香气味，耐水解，易燃，低毒。溶于甲醇、乙醇、丙酮等大多数有机溶剂，与氯化

橡胶、酚醛树脂、聚氯乙烯、硝酸纤维素等有良好的相容性。制备邻苯二甲酸二甲氧基乙酯时，首先将环氧乙烷和乙醇在三氟化硼、乙醚作用下进行乙氧基反应生成乙氧基乙醇，再将乙氧基乙醇以硫酸为催化剂与苯酐进行酯化而得。主要技术指标参见表 4-19。

表 4-19 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以 HAc 计)/%	0.02	折射率	1.500(25℃)
沸点(101.33kPa)/%	350	水中溶解度/%	0.85(25℃)
色泽(APHA)	<50	闪点(开杯)/℃	182
密度/(g/cm³)	1.171(20℃)	蒸气压/Pa	3.333(150℃)
着火点/℃	220	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	43(20℃)
凝固点/℃	45	黏度/×10⁻³Pa·s	31(25℃)

用途用法：用作合成橡胶的溶剂型增塑剂，具有 DBP 的许多功能，挥发性低于 DBP，作为加工助剂可加速塑化，减少压延时间，加速挤出速度，用其增塑的制品耐久、光稳定性好，耐油和汽油抽出，外观光亮。而且对橡胶制品的硫化无影响。

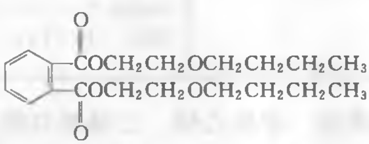
安全事项：毒性低，毒性系数 $T=1000$，意大利允许用作接触食品的制品。

4.2.1.20 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯

商品名称：增塑剂 DBEP（plastifier DBEP）

化学名称：邻苯二甲酸二丁氧基乙酯（dibutoxyethyl phthalate，dibutylglycol phthalate；ethylene glycol monobutyl ehter phthalate）

分子结构：



CAS 登录号：[117-83-9]

物化性质：分子量 366，为稳定的无色透明液体。完全溶于汽油、矿物油，微溶于胺、甘油和二元醇，不溶于水。与氯化橡胶、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、硝酸纤维素、乙基纤维素、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、酚醛树脂等相容。邻苯二甲酸二丁氧基乙酯是苯酐与乙二醇单丁醚在钛酸四丁酯的催化下，经酯化而成。主要技术指标参见表 4-20。

表 4-20 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.03	折射率	1.483(25℃)
沸点(101.33kPa)/℃	335(有分解)	水中溶解度/%	0.03(25℃)
色泽(APHA)	<200	闪点(开杯)/℃	208
密度/(g/cm³)	1.063(25℃)	蒸气压/Pa	1.333(20℃)
着火点/℃	243	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	33(20℃)
凝固点/℃	−50	黏度/×10⁻³Pa·s	42(20℃)
倾点/℃	−47		

用途用法：用作合成橡胶的增塑剂。在橡胶加工过程中，因损失较少，比用 DBP 好。用其增塑的制品低温性能好，耐紫外线老化。

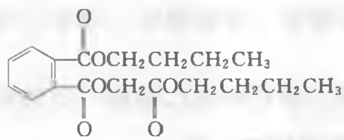
安全事项：本品有一定的毒性，对皮肤和眼睛有轻微的刺激作用。

4.2.1.21　邻苯二甲酸丁酯甘醇酸丁酯

商品名称：增塑剂 BPBG（plastifier BPBG）

化学名称：邻苯二甲酸丁酯甘醇酸丁酯，丁基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯（butyl phthalyl butyl glycollate）

分子结构：



CAS 登录号：[85-70-1]

物化性质：分子量 336，为无色液体，挥发度低，对光非常稳定。在−35℃低温时也不容易结晶。溶于蓖麻油、亚麻油、桐油。与氯化橡胶、合成橡胶、马尼拉胶、紫胶相容。其制备方法主要有苯甲酸单丁酯羟酸钠法和相转移法。主要技术指标参见表 4-21。

表 4-21　邻苯二甲酸丁酯甘醇酸丁酯主要技术指标

项　　目	指　　标	项　　目	指　　标
酸度(以 HAc 计)/%	0.02	折射率	1.490(25℃)
沸程(101.33kPa)/%	345	水中溶解度/%	0.0012(30℃)
密度/(g/cm³)	1.097(25℃)	纯度/%	>99
闪点(开杯)/℃	199		

用途用法：可作为氯化橡胶、合成橡胶的增塑剂，耐光及耐热性好。耐油脂及溶剂抽出均比 DOP 好，但水抽出和挥发性较大。

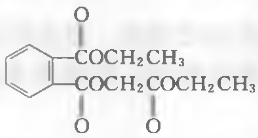
安全事项：本品基本无毒，允许用作乙烯基树脂的食品包装材料。

4.2.1.22　邻苯二甲酸乙酯甘醇酸乙酯

商品名称：增塑剂 EPBG（plastifier EPBG）

化学名称：邻苯二甲酸乙酯甘醇酸乙酯，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯（ethyl phthalate ethyl glycollate）

分子结构：



CAS 登录号：[85-70-1]

物化性质：分子量 280，为稳定的无色液体，可与许多普通有机溶剂混溶，

不溶于石油烃，与植物油加热时可混溶，冷却后部分分离。其制备方法参照 BP-BG 及 MPEG。主要技术指标参见表 4-22。

表 4-22 邻苯二甲酸乙酯甘醇酸乙酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.02	结晶温度/℃	20
沸点(101.33kPa)/℃	320	闪点(开杯)/℃	196
色泽(APHA)	<25	蒸气压/Pa	933.1(200℃)
密度/(g/cm³)	1.180(25℃)		

用途用法：可作为合成橡胶、氯化橡胶、聚苯乙烯、多种树脂和纤维素的增塑剂，耐光及耐湿性好。

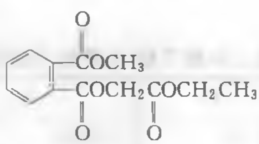
安全事项：邻苯二甲酸乙酯甘醇酸乙酯有一定的毒性。

4.2.1.23 邻苯二甲酸甲酯甘醇酸乙酯

商品名称：增塑剂 MPEG（plastifier MPEG）

化学名称：邻苯二甲酸甲酯甘醇酸乙酯，甲基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯（methyl phthalate ethyl glycollate）

分子结构：



CAS 登录号：[85-71-2]

物化性质：分子量为 266，是具有轻微水果味的无色透明液体，能与大多数涂料溶剂混溶，不溶于蓖麻油、亚麻籽油、桐油和石油烃。其制备是先由苯酐与甲醇进行单酯化生成苯二甲酸单甲酯，然后生成的单酯再与氯乙酸乙酯反应制备而成。主要技术指标参见表 4-23。

表 4-23 邻苯二甲酸甲酯甘醇酸乙酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.02	闪点(开杯)/℃	193
沸点(101.33kPa)/℃	310	蒸气压/Pa	1333.3(250℃)
色泽(APHA)	<20	密度/(g/cm³)	1.215~1.225(25℃)
凝固点/℃	<−35	水中溶解度/%	0.09(30℃)
折射率	约 1.504(25℃)	黏度/(×10⁻⁶m²/s)	82(25℃)

用途用法：可作为氯化橡胶的增塑剂，耐光性好。

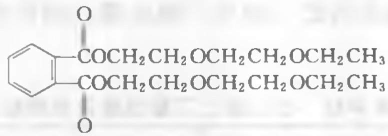
安全事项：邻苯二甲酸甲酯甘醇酸乙酯基本无毒，美国 FDA 允许其用于食品包装材料的黏合剂中。

4.2.1.24 邻苯二甲酸双(乙氧基乙氧基乙)酯

商品名称：增塑剂 S80（plastifier S80）

化学名称： 邻苯二甲酸双(乙氧基乙氧基乙)酯[bis(ethoxy ethoxy ethyl) phthalate，dicarbitol phthalate；cthyl diglycol phthalate]

分子结构：



物化性质： 分子量为398，是具有温和气味的稳定淡黄色液体，不易挥发。溶于甲苯、乙醇、乙酸乙酯、丙酮，微溶于甘油、水及一些二元醇、胺，不溶于矿物油和植物油，能溶解硝基纤维素。加热时溶解聚氯乙烯树脂和乙酸纤维素等纤维素。邻苯二甲酸双(乙氧基乙氧基乙)酯的制备是先由苯酐与甲醇进行单酯化生成苯二甲酸单甲酯，生成的单酯再与氯乙酸乙酯反应制备而成。主要技术指标参见表4-24。

表4-24 邻苯二甲酸双(乙氧基乙氧基乙)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以HAc计)/%	<0.06	水中溶解度/%	0.8(25℃)
色泽(APHA)	<500	闪点(开杯)/℃	232
密度/(g/cm³)	1.121～1.140(20℃)	蒸气压/Pa	1.333(20℃)
着火点/℃	259	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	40(20℃)
凝固点/℃	-35	黏度/×10⁻³Pa·s	82(20℃)
折射率	1.492(25℃)		

用途用法： 作为合成橡胶的主增塑剂，也可作为聚乙酸乙烯酯、硝酸纤维素、醋酸纤维素的增塑剂。被增塑的制品黏性大、柔韧性好，透明。

4.2.2 脂肪族二元酸酯

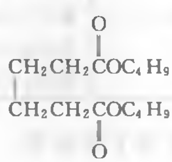
脂肪酸酯类增塑剂具有低温性能好、耐冲击性能优良、塑化效率高及黏度性能好等特点，但与聚氯乙烯的相容性较差，目前主要用作改进低温性能的增塑剂。在使用时也因其相容性、耐油性、耐霉菌性及电绝缘性能比DOP差且价格没有优势等原因，脂肪酸酯类增塑剂一般只作助增塑剂使用。最常用的品种是己二酸二辛酯和癸二酸二辛酯。

4.2.2.1 己二酸二丁酯

商品名称： 增塑剂DBA（plastifier DBA）

化学名称： 己二酸二丁酯（dibutyl adipate，dibutyl hexanedioic acid）

分子结构：



CAS 登录号：[105-99-7]

物化性质：分子量为 258，是具有轻微芳香味的无色清亮液体，能与聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙基纤维素等相容，与乙酸纤维素部分相容。己二酸二丁酯的制备是由己二酸与丁醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-25。

表 4-25 己二酸二丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
沸点(1.33kPa)/℃	168	折射率	1.434(25℃)
密度/(g/cm³)	0.9652(20℃)	闪点(开杯)/℃	154
着火点/℃	171	蒸气压/Pa	799.8(150℃)
熔点/℃	−20	黏度/×10⁻³Pa·s	5.5(20℃)

用途用法：因本品黏度低、耐寒性好及具有良好的凝胶特性，可作为合成橡胶的增塑剂，也可作为乙烯基树脂、纤维素树脂、合成橡胶及硝基纤维素涂料的增塑剂。因其易挥发，持久性差，在配方中应少量加入。

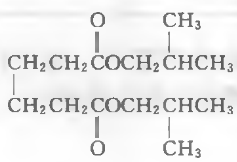
安全事项：本品毒性小，对眼睛和皮肤有轻微的刺激作用。

4.2.2.2 己二酸二异丁酯

商品名称：增塑剂 DIBA（plastifier DIBA）

化学名称：己二酸二异丁酯（diisobutyl adipate）

分子结构：



CAS 登录号：[141-04-8]

物化性质：分子量 258，为无色无味液体，不溶于水，微溶于甘油、乙二醇，溶于大多数有机溶剂。能与丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶良好相容。己二酸二异丁酯的制备是由己二酸与异丁醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-26。

表 4-26 己二酸二异丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.01	折射率	1.430(25℃)
中沸点(101.33kPa)/℃	294	水中溶解度/%	<0.01(20℃)
色泽(APHA)	<20	闪点(开杯)/℃	154
密度/(g/cm³)	0.950～0.956(20℃)	蒸气压/Pa	6.0(150℃)
着火点/℃	171	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	24(20℃)
凝固点/℃	−20	黏度/×10⁻³Pa·s	6.0(20℃)

用途用法：己二酸二异丁酯可使丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶产生良好的

低温柔软性和很小的压缩变形，在低温使用的模制机械零件、垫片、软管及冷冻食品包装材料中应用广泛，其缺点是挥发性较大，耐久性不好。

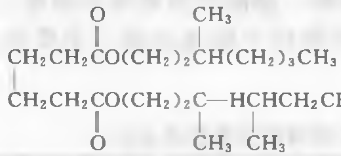
安全事项：己二酸二异丁酯毒性微小，但对眼睛和皮肤有轻微的刺激作用，美国食品药品管理局允许用其增塑的聚氯乙烯薄膜在食品包装材料中使用。

4.2.2.3 己二酸二异辛酯

商品名称：增塑剂 DIOA（plastifier DIOA）

化学名称：己二酸二异辛酯（diisooetyl adipate）

分子结构：因大部分异辛醇均由丁二烯、戊二烯经羰基合成制得，其制得醇中异构体多，因此 DIOA 分子结构也有多种表示方法。

可表示为  等。

CAS 登录号：[103-23-1]

物化性质：分子量为 370，是具有轻微特殊气味的无色油状液体，溶于乙酸乙酯、丙酮、甲苯、汽油、氯仿等有机溶剂。其与聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、硝酸纤维素、乙基纤维素等相容。与醋酸纤维素、醋酸丙酸纤维素及丙烯酸树脂不相容。己二酸二异辛酯的制备是由己二酸与异辛醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-27。

表 4-27 己二酸二异辛酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.02	折射率	1.4480(25℃)
沸点(666.5Pa)/℃	218	水中溶解度/%	无(23℃)
色泽(APHA)	<100	闪点(开杯)/℃	199～203
密度/(g/cm³)	0.930(20℃)	皂化值	296～306
着火点/℃	236	蒸气压/Pa	199.96(200℃)
凝固点/℃	−63	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	30(20℃)
酯含量/%	>99	黏度/×10⁻³Pa·s	17.7(20℃)

用途用法：可用作天然橡胶和丁苯橡胶的增塑剂与软化剂。也是多种树脂的主增塑剂，其增塑效率高，低温性能好，耐水抽出、耐热、耐光、手感好且电性能良好。

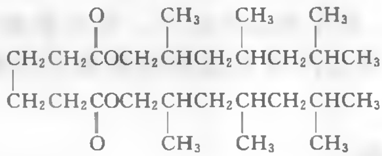
安全事项：己二酸二异辛酯的急性及慢性毒性极小，可视为无毒。美国及一些其他国家允许用于与食品接触的包装材料。

4.2.2.4 己二酸二异癸酯

商品名称：增塑剂 DDA 或 DIDA（plastifier DDA or plastifier DIDA）

化学名称：己二酸二异癸酯（diisodecyl adipate）

分子结构：



CAS 登录号：［27178-16-1］

物化性质：分子量为 426，是清亮油状液体，全溶于丁醇、四氯化碳、环己烷、乙酸乙酯、丙酮、乙醚、甲醇、甲乙酮、甲苯。挥发度低、耐水抽出、低温性能好。与聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、硝酸纤维素、乙基纤维素、聚苯乙烯、氯化橡胶相容，与聚乙酸乙烯酯、醋酸纤维素等不相容。己二酸二异癸酯的制备是由己二酸与异癸醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-28。

表 4-28 己二酸二异癸酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
沸点(666.5Pa)/℃	245	酯含量/%	>99.6
色泽(APHA)	<50	折射率	约 1.4500(25℃)
密度/(g/cm³)	0.9155(25℃)	闪点(开杯)/℃	227
倾点/℃	−66	比热容/[J/(g·℃)]	0.918～0.924(20℃)
着火点/℃	257	黏度/×10⁻³Pa·s	26(20℃)

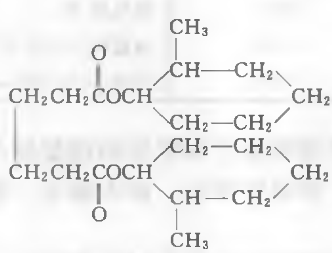
用途用法：被其增塑的制品低温性能好、耐水抽出、耐腐蚀和污染。适宜制作密封胶和垫片等。可以与其他己二酸酯并用，在许多合成橡胶中使用。

安全事项：己二酸二异癸酯属低毒，毒性系数 $T=100$。

4.2.2.5 己二酸二(甲基环己)酯

商品名称：己二酸二(甲基环己)酯[di(methyleyclhexyl)adipate]

分子结构：



物化性质：分子量为 338，是无色油状液体，对光稳定，挥发度低，是天然橡胶、合成橡胶、硝酸纤维素、脂肪、油、酯胶的溶剂，能溶解许多天然树脂。己二酸二(甲基环己)酯是由己二酸与环己醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-29。

表 4-29 己二酸二(甲基环己)酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度	中性	折射率	1.4685(20℃)
沸程(1599Pa)/℃	200~230	水中溶解度/%	不溶
色泽	水白色	闪点(开杯)/℃	189
密度/(g/cm³)	1.0910(20℃)	水分/%	无
凝固点/℃	−45	黏度(赛波特通用黏度计)/s	103(37.8℃)

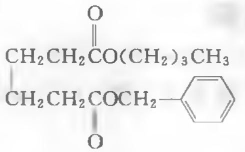
用途用法：可用于浅色橡胶、再生胶和废橡胶的加工。

安全事项：己二酸二(甲基环己)酯毒性小。

4.2.2.6 己二酸丁·苄酯

商品名称：己二酸丁·苄酯 (*N*-butyl benzyl adipate)

分子结构：



物化性质：分子量为 292，是无色液体，不溶于水，能与大多数有机溶剂混溶。己二酸丁·苄酯的制备是由苯酐和丁醇先进行酯化生成单丁酯，然后与己二酸在碳酸钠和三乙胺存在下与氯化苄缩合制得。主要技术指标参见表 4-30。

表 4-30 己二酸丁·苄酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
沸点(1.33kPa)/℃	235~254	折射率	1.5400(20℃)
密度/(g/cm³)	1.120(20℃)	闪点(开杯)/℃	180
凝固点/℃	−35	黏度/×10⁻³Pa·s	60(20℃)

用途用法：可作为合成橡胶的增塑剂，效能与 DBA 相似，但挥发度较高，耐光性不好。也可作为乙烯基树脂、纤维素树脂的增塑剂。

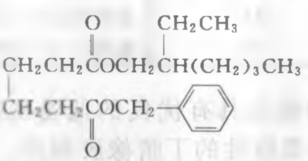
安全事项：己二酸丁·苄酯毒性低。

4.2.2.7 己二酸辛·苄酯

商品名称：增塑剂 BOA (plastifier BOA)

化学名称：己二酸辛·苄酯 (octyl benzyl adipate)

分子结构：



物化性质：分子量为 348，浅黄色液体，不溶于水，可与大多数有机溶剂混

溶，与丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶有良好的相容性。主要技术指标参见表4-31。

表 4-31 己二酸辛·苄酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
沸点(1.33kPa)/℃	235～255	折射率	1.079～1.482(20℃)
密度/(g/cm³)	1.003～1.008(20℃)	闪点(开杯)/℃	200～220
凝固点/℃	<－60	黏度/×10⁻³Pa·s	16～17(20℃)

用途用法：因己二酸辛·苄酯耐寒性好，常用作合成橡胶的耐寒增塑剂。增塑效率高，低温性能好。可制得柔软的富有弹性的制品，但在制品中渗出性较大。己二酸辛·苄酯也可作为乙烯基树脂、纤维素树脂的增塑剂。

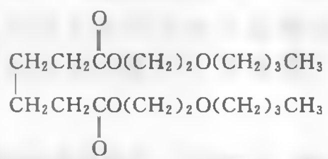
安全事项：己二酸辛·苄酯毒性低。

4.2.2.8 己二酸二(丁氧基乙)酯

商品名称：增塑剂 DBEA（plastifier DBEA）

化学名称：己二酸二(丁氧基乙)酯（dibutoxy ethyl adipate，hexanedioic acid dibutoxy ethyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[141-18-4]

物化性质：分子量为 346，是具有轻微气味的液体，微溶于水、乙二醇、丙二醇和甘油。溶于脂肪烃和很多有机溶剂。加热时可溶解氯化橡胶、聚氯乙烯等。与聚氯乙烯、乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝基纤维素等相容，与聚乙酸乙烯酯、醋酸纤维素相容性较差。其制备是先用丁醇与环氧乙烷反应制得丁氧基乙醇，而后再与己二酸反应而得。主要技术指标参见表 4-32。

表 4-32 己二酸二(丁氧基乙)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.3	折射率	1.442(25℃)
中沸点(533.3Pa)/℃	209	水中溶解度/%	0.08(25℃)
色泽(APHA)	<25	闪点(开杯)/℃	180
密度/(g/cm³)	0.990～10.997(25℃)	蒸气压/Pa	1.866(150℃)
着火点/℃	227	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	33(20℃)
凝固点/℃	－30	黏度/×10⁻³Pa·s	20(20℃)

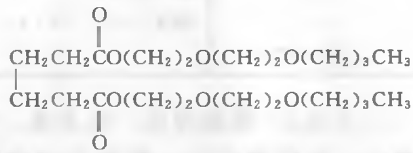
用途用法：用其增塑的制品具有优良的低温屈挠性、耐寒性和耐紫外线性能。适用于要求低温时具有柔软性的丁腈橡胶制品。因其挥发度较高且在热环境中稳定性差，一般只适用于对水抽出要求不高的制品。

安全事项： 己二酸二(丁氧基乙)酯具有急性毒性。

4.2.2.9　己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯

商品名称： 己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯[di(butyl carbitol) adipate]

分子结构：



物化性质： 分子量为 34，为浅琥珀色液体，能与氯化橡胶、腈基聚合物、醋酸丙酸纤维素、硝酸纤维素、乙基纤维素、聚乙酸乙烯酯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物相容，与醋酸纤维素不相容。主要技术指标参见表 4-33。

表 4-33　己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
沸点(533.3kPa)/℃	350	折射率	1.4435～1.4460(25℃)
密度/(g/cm³)	1.010～1.015(25℃)	闪点(开杯)/℃	152～166
熔点/℃	50	蒸气压/Pa	266.6(235℃)
凝固点/℃	25	黏度/×10⁻³Pa·s	15～25(20℃)

用途用法： 用作丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚硫橡胶的增塑剂。挥发度低、耐寒性和耐热性好、制品柔软性好。可单独使用，也可与其他增塑剂一同使用。

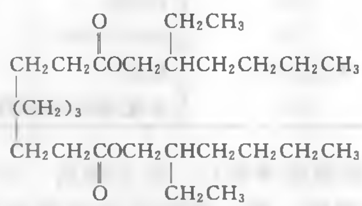
安全事项： 己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯的毒性较低。

4.2.2.10　壬二酸二(2-乙基己)酯

商品名称： 增塑剂 DOZ (plastifier DOZ)

化学名称： 壬二酸二(2-乙基己)酯，壬二酸二辛酯［di-(2-ethylhexyl) azelate，dioctyl azelate］

分子结构：



物化性质： 分子量 412，为基本无色透明状液体。耐水抽出，对热和紫外线非常稳定，挥发度低。溶于大多数有机类溶剂，与聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、醋酸纤维素等树脂有良好的相容性。壬二酸二(2-乙基己)酯是由壬二酸与 2-乙基己醇催化酯化醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-34。

表 4-34 壬二酸二(2-乙基己)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	＜0.1	水中溶解度/(g/L)	0(20℃)
沸点(101.33Pa)/℃	376	闪点(开杯)/℃	227
着火点/℃	249	蒸气压/Pa	1.33(25℃)
凝固点/℃	＜50	黏度/$\times 10^{-3}$Pa·s	15.5(25℃)
折射率	1.4480(25℃)		

用途用法：壬二酸二(2-乙基己)酯黏度低，沸点高，增塑效率好，挥发性和迁移性小。耐光，电绝缘性，黏度稳定性，耐寒性和热稳定性比 DOA 和 DOP 好，可用作丁苯橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶的增塑剂。

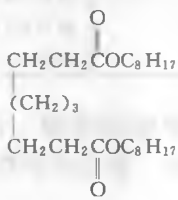
安全事项：壬二酸二(2-乙基己)酯属微毒，对皮肤有刺激。

4.2.2.11 壬二酸二异辛酯

商品名称：增塑剂 DIOZ（plastifier DIOZ）

化学名称：壬二酸二异辛酯（diisoctyl azelate）

分子结构：壬二酸二异辛酯由多种异构体组成，通式表示如下。



物化性质：分子量 412，为具有高沸点、低黏度、低水抽出的无色透明液体，热稳定性及光稳定性好。壬二酸二异辛酯是由壬二酸与二乙基己醇在催化剂作用下酯化而得。主要技术指标参见表 4-35。

表 4-35 壬二酸二异辛酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	0.11	凝固点/℃	−68
沸点(666.5Pa)/℃	235	折射率	1.448(25℃)
色泽(APHA)	75	闪点(开杯)/℃	213
密度/(g/cm^3)	0.92(20℃)	倾点/℃	23.9
着火点/℃	241	黏度(赛波特通用黏度计)/s	40.1(37.8℃)

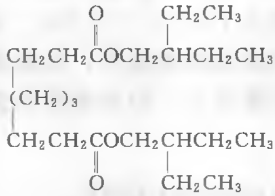
用途用法：因本品的耐寒性特别好，耐水抽出、对光及热稳定，其可用于低温使用的丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶制品。DIOZ 性能与 DOZ 非常类似，实际生产中两者可以互换使用。

安全事项：壬二酸二异辛酯毒性低，但对环境可能有危害。

4.2.2.12 壬二酸二(2-乙基丁)酯

商品名称：壬二酸二(2-乙基丁)酯［di-(2-ethylbutyl)azelate］

分子结构：



物化性质： 分子量 356，为无色透明液体，耐寒性、耐水性好。主要技术指标参见表 4-36。

表 4-36　壬二酸二(2-乙基丁)酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
密度/(g/cm³)	0.934(25℃)	折射率	1.443(25℃)
着火点/℃	221	闪点(开杯)/℃	185
沸点(666.7Pa)/℃	230	倾点/℃	29.4

用途用法： 常用作合成橡胶的耐寒增塑剂，增速效率高，制品的低温柔韧性和耐水性好。也可用作乙烯基树脂、纤维素树脂的增塑剂。适于制作高透明薄膜、片材、挤出制品，也可用于增塑糊。

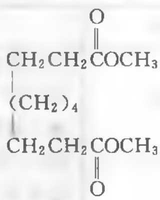
安全事项： 壬二酸二(2-乙基丁)酯毒性较小。

4.2.2.13　癸二酸二甲酯

商品名称： 增塑剂 DMS (plastifier DMP)

化学名称： 癸二酸二甲酯 (dimethyl sebacate)

分子结构：



CAS 登录号： [106-79-6]

物化性质： 分子量 230，为无色透明液体。与氯化橡胶、苄基纤维素、醋酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、乙酰丙酸纤维素、乙基纤维素、聚苯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物相容。癸二酸二甲酯可用癸二酸及甲醇为原料经催化剂多步脱水酯化而得。主要技术指标参见表 4-37。

表 4-37　癸二酸二甲酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
沸点(101.33Pa)/℃	294	水中溶解度/%	<0.3(25℃)
密度/(g/cm³)	0.990(25℃)	闪点(开杯)/℃	145
熔点/℃	24.5	纯度/%	98～100
折射率	1.4374(20℃)		

用途用法：用作合成橡胶、纤维素树脂、乙烯树脂和的增塑剂、软化剂和溶剂，被广泛用作生产光稳定剂 UV-770、UV-750、UV-123 等的主要原料，也用作纤维素类、乙烯基类树脂的溶剂和增塑剂，以及有机合成的中间体。

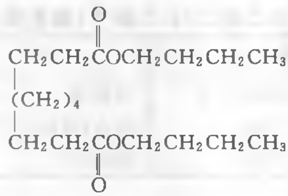
安全事项：癸二酸二甲酯毒性小，但对眼睛和皮肤有轻微的刺激作用。

4.2.2.14 癸二酸二丁酯

商品名称：增塑剂 DBS（plastifier DMP）

化学名称：癸二酸二丁酯（di-*n*-butyl sebacate）

分子结构：



CAS 登录号：[109-43-4]

物化性质：分子量为 314，为无色或浅黄色、高沸点稳定液体，有柔和的香味。对热稳定，水抽出低，电性能好，高度耐紫外线，不变黄。与许多有机溶剂相混溶。与氯化橡胶、苯酚树脂、酚醛树脂、丙烯酸酯、纤维素酯、纤维素醚、聚苯乙烯、硝基纤维素相容。癸二酸二丁酯的制备以癸二酸和丁醇为原料，在硫酸催化作用下，于 140℃左右进行酯化反应，反应完成后，中和、分去水层，用活性炭脱色，脱醇，用热水洗涤而得。主要技术指标参见表 4-38。

表 4-38 癸二酸二丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以癸二酸计)/%	0.01	丁醇含量/%	<0.1
沸点(101.33kPa)/℃	340～345	折射率	1.4423(20℃)
色泽(APHA)	<75	水中溶解度/%	0.1(25℃)
密度/(g/cm³)	0.934～10.938(20℃)	闪点(开杯)/℃	178
着火点/℃	211	皂化值/(mg KOH/g)	<0.4
熔点/℃	−8	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	33.9(25℃)
凝固点/℃	约−11	黏度/(×10⁻⁶m²/s)	14.4(25℃)

用途用法：因癸二酸二丁酯为耐寒增塑剂，增塑效率高，可使制品有较好的热稳定性和低温柔软性、耐光致黄变性和弹性恢复力，制品手感好，可与氯化橡胶等制成涂料漆。用于合成橡胶可使制品在−40℃时硬度低而不脆。在聚乙烯醇缩丁醛和丁腈橡胶配料中低温性能特别好。

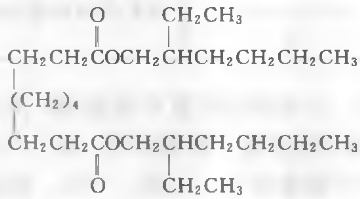
安全事项：癸二酸二丁酯毒性微小，美国、日本、英国等国家允许用于食品包装材料。

4.2.2.15 癸二酸二(2-乙基己)酯

商品名称：增塑剂 DOS（plastifier DOS）

化学名称：癸二酸二(2-乙基己)酯［di-(2-ethylhexyl)sebacate，dioctyl sebacate；decanedioic acid bis-(2-ethylhexyl)-ester］

分子结构：



CAS登录号：［122-62-3］

物化性质：分子量426，为浅黄色或无色透明油状液体，微溶于水，溶于酮、醇、酯类、芳香烃、脂肪烃等有机溶剂。微溶于一些胺类和多元醇。与合成橡胶、聚苯乙烯、聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等相容。癸二酸二(2-乙基己)酯是由癸二酸与2-乙基己醇在硫酸或硫酸氢钾作用下按通用酯化方法制得。主要技术指标参见表4-39。

表4-39 癸二酸二(2-乙基己)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度/%	≤0.1	水中溶解度/%	0.02(20℃)
沸点(101.33kPa)/℃	377	闪点(开杯)/℃	235～246
色泽(APHA)	<40	蒸气压/Pa	1.33(25℃)
密度/(g/cm³)	0.911～0.913(20℃)	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	33.1(25℃)
酯含量/%	≥99	黏度/mPa·s	25(25℃)
折射率	1.447(25℃)		

用途用法：癸二酸二(2-乙基己)酯为一种耐寒性能最好的增塑剂之一，加工性能好、增塑效率高，挥发度低，耐热、耐光和电绝缘性能好，可用于丁腈橡胶增塑，也可用作照相器材中的充电导辊。

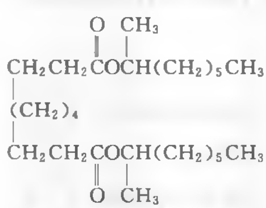
安全事项：癸二酸二(2-乙基己)酯经口、皮肤吸收毒性极低，对皮肤无刺激作用。

4.2.2.16 癸二酸二仲辛酯

商品名称：增塑剂DCS（plastifier DCS）

化学名称：癸二酸二仲辛酯（dicapryl sebacate）

分子结构：



物化性质：分子量426，为油状液体。主要技术指标参见表4-40。

表 4-40 癸二酸二仲辛酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.01	密度/(g/cm³)	0.9136(20℃)
沸点(533.2Pa)/℃	231.5～239	黏度(赛波特通用黏度计)/s	78.3(38℃)
色泽(APHA)	75		

用途用法：是天然橡胶、合成树脂的重要增塑剂，对橡胶的硫化无影响，能使被增塑的制品具有挥发度低、耐光耐老化、耐水抽出、在−24℃仍有很好的低温柔软性。

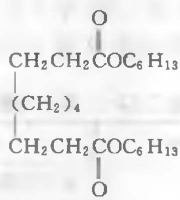
安全事项：癸二酸二仲辛酯毒性小，法国、日本、英国允许用作食品包装材料。

4.2.2.17 癸二酸二己酯

商品名称：增塑剂 DHS（plastifier DHS）

化学名称：癸二酸二己酯（dihexyl sebacate）

分子结构：



物化性质：分子量为 370，本品为浅黄色油状液体，常与邻苯二甲酸酯类增塑剂并用于电缆料、人造革、工程塑料、薄膜、板材、片材等制品。癸二酸二仲辛酯由癸二酸和 2-乙基己醇为原料，在对甲基苯磺酸催化下酯化而得。主要技术指标参见表 4-41。

表 4-41 癸二酸二己酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
沸点(101.33kPa)/℃	184	酯含量/%	>99
密度/(g/cm³)	0.920(20℃)	闪点(开杯)/℃	249

用途用法：可作为多种合成橡胶的低温用增塑剂，对橡胶的硫化无影响。

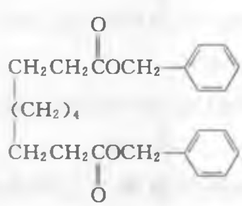
安全事项：本品属低毒。

4.2.2.18 癸二酸二苄酯

商品名称：二苄基癸二酸盐

化学名称：癸二酸二苄酯（dibenzyl sebacate）

分子结构：



物化性质：分子量为 382，是浅黄色清亮液体，能溶于大多数有机溶剂，与丁醇微溶解，与天然橡胶、合成橡胶、聚氯乙烯及其共聚物、聚乙烯醇缩丁醛相容。其制备是由癸二酸与苯甲醇在硫酸催化下直接酯化生成粗品，再经中和、水洗、脱醇、压滤制得成品。主要技术指标参见表 4-42。

表 4-42　癸二酸二苄酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸值/(mg KOH/g)	<3	闪点(开杯)/℃	246
沸点(533.2Pa)/℃	265	折射率	1.5210(20℃)
密度/(g/cm³)	1.05～1.07(25℃)	水中溶解度/%	0.0013(25℃)
着火点/℃	260	黏度/×10⁻³Pa·s	0.28(25℃)

用途用法：主要用作天然橡胶、合成橡胶、塑料的增塑剂。合成橡胶被其增塑后耐久性好，挥发度低，电性能优良。

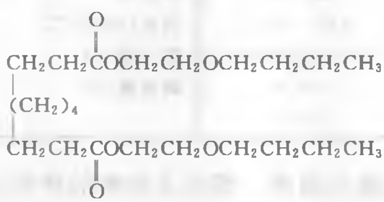
安全事项：癸二酸二苄酯毒性较低。

4.2.2.19　癸二酸二丁氧基乙酯

商品名称：增塑剂 DBES（plastifier DBES）

化学名称：癸二酸二丁氧基乙酯（dibutoxyethyl sebacate）

分子结构：



用途用法：分子量 402，为无色透明液体，挥发度低，不溶于水。用作合成橡胶、聚氯乙烯、乙酸丁酸纤维素等树脂的耐寒增塑剂，与许多树脂和合成橡胶相容，增塑性能与 DBS 类似。主要技术指标参见表 4-43。

表 4-43　癸二酸二丁氧基乙酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
沸点(1.33kPa)/℃	255	凝固点/℃	−20
色泽(APHA)	<100	折射率	1.445(25℃)
密度/(g/cm³)	0.97(25℃)	黏度/Pa·s	0.025(25℃)
闪点(开杯)/℃	238		

4.2.3　磷酸酯

磷酸酯与聚氯乙烯等树脂有良好的相容性，透明性也好，但有毒性。它们既是增塑剂，又是阻燃剂。芳香族磷酸酯的低温性能很差，而脂肪族磷酸酯的低温性能较好，但热稳定性较差，耐久性不如芳香族磷酸酯。其主要品种有磷酸三甲

苯酯和磷酸三苯酯。

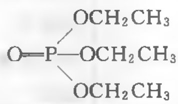
磷酸酯类增塑剂类型主要有磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯、磷酸烷基芳基酯、含氯磷酸酯等。

4.2.3.1 磷酸三乙酯

商品名称： 增塑剂 TEP（plastifier DMP）

化学名称： 磷酸三乙酯（triethyl phosphate，phosphoric acid triethyl ester）

分子结构：



CAS 登录号： [78-40-0]

物化性质： 分子量为 182，是具有轻微气味或轻微苹果味的无色液体，难燃，能溶于醇、醚等大部分有机溶剂，可以与水以任意比例混溶，室温下在水溶液中缓慢水解，且随温度增高水解速率加快。制备方法是先制备氯化磷酸二乙酯，而后再制备磷酸三乙酯。主要技术指标参见表 4-44。

表 4-44 磷酸三乙酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<0.02	折射率	1.4055(20℃)
沸点(101.325kPa)/℃	215～216	闪点(开杯)/℃	115.6
密度/(g/cm³)	1.068～1.072(20℃)	蒸气压/Pa	1333.3(73℃)
熔点/℃	−56.4	磷含量/%	17
纯度(酚含量)/%	>97		

用途用法： 可用作高沸点溶剂、橡胶及塑料的增塑剂，也用作制备农药杀虫剂的原料、乙基化试剂等。

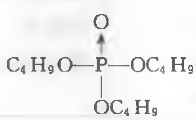
安全事项： 磷酸三乙酯毒性低，对皮肤有轻度的刺激作用。

4.2.3.2 磷酸三丁酯

商品名称： 增塑剂 TBP（plastifier TBP）

化学名称： 磷酸三丁酯（tributyl phosphate，phosphoric acid tributyl ester）

分子结构：



CAS 登录号： [126-73-8]

物化性质： 分子量为 266，是无色无味可燃性液体，常温下稳定，不溶于水，微溶于汽油、乙二醇及某些胺类，与多数溶剂和稀释剂混溶。与硝基纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素、乙烯基树脂、纤维素醚、酚醛树脂、聚苯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙酸乙烯酯相容。制备方法是常温下在丁醇中滴加三氯氧磷

得到磷酸三丁酯，反应结束后，升温除 HCl，然后粗酯用碱中和、水洗、脱醇，减压蒸馏制得。主要技术指标参见表 4-45。

表 4-45 磷酸三丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	0.05	水中溶解度/%	0.1(25℃)
沸点(101.3kPa)/℃	289	闪点(开杯)/℃	193
色泽(APHA)	15	蒸气压/Pa	2666(20℃)
密度/(g/cm³)	0.973～0.978(25℃)	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	29(20℃)
着火点/℃	204	磷含量/%	17
凝固点/℃	<－60	黏度/×10⁻³Pa·s	3.5～12.2(25℃)
折射率	1.4248(20℃)		

用途用法：可用作氯化橡胶的主增塑剂，也可用作聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙酸纤维素等的增塑剂，可使制品耐光、耐燃、低温性能好。但因其沸点低，易挥发，目前越来越少用作增塑剂。

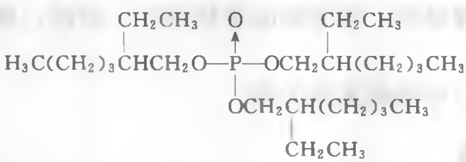
安全事项：磷酸三丁酯毒性大，对皮肤和呼吸道有强刺激作用，具有全身致毒作用。

4.2.3.3 磷酸三(2-乙基己)酯

商品名称：增塑剂 TOP 或 TOF（plastifier TOP or plastifier TOF）

化学名称：磷酸三(2-乙基己)酯，磷酸三辛酯［tri(2-ethyl hexyl) phosphate］

分子结构：



CAS 登录号：［78-42-2］

物化性质：分子量为 434，是微有气味的近于无色液体，与氯化橡胶、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、硝酸纤维素、乙基纤维素、聚苯乙烯相容，与聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯不相容。制备方法是由三氯氧磷与 2-乙基己醇反应而得。主要技术指标参见表 4-46。

表 4-46 磷酸三(2-乙基己)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸值/(mg KOH/g)	≤0.1	水中溶解度/%	<0.01(25℃)
沸点(101.33kPa)/℃	220～250	闪点(开杯)/℃	207～210
密度/(g/cm³)	0.920～0.926(20℃)	蒸气压/Pa	266.6(200℃)
凝固点/℃	<－70	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	29(20℃)
折射率	1.4434(20℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	13～15(20℃)

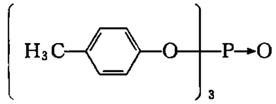
用途用法：是合成橡胶最好的耐寒增塑剂，在－38.2℃仍保持液态和流动态。在低温使用时，其难燃性和防霉性比己二酸二辛酯好。

安全事项：磷酸三(2-乙基己)酯属微毒，对皮肤和眼睛无刺激作用。

4.2.3.4 磷酸三甲苯酯

商品名称：增塑剂 TCP 或 TTP (plastifier TCP or plastifier TTP)

化学名称：磷酸三甲苯酯 (tricresyl phosphate，tritolyl phosphate)

分子结构：含有邻、间、对三种异构体  等

CAS 登录号：[78-30-8]

物化性质：分子量为 368，是微具气味的黏稠液体，溶于大多数有机溶剂和植物油、亚麻油、蓖麻油、桐油、烃类和稀释剂。磷酸三甲苯酯由甲酚与三氯化磷通氯反应后经水解、减压蒸馏而得。主要技术指标参见表 4-47。

表 4-47 磷酸三甲苯酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<0.01	酯含量/%	100
沸点(101.33kPa)/℃	420	折射率	1.556(26℃)
色泽(APHA)	<100	水中溶解度/%	无(25℃)
密度/(g/cm^3)	1.165(20℃)	蒸气压/Pa	<2.33(150℃)
倾点/℃	−22	表面张力/(×10^{-5}N/cm)	44(20℃)
凝固点/℃	−35	黏度/×10^{-3}Pa·s	120(20℃)

用途用法：用于橡胶时，可使制品柔软持久、耐油、耐水、难燃，高温时也很稳定。

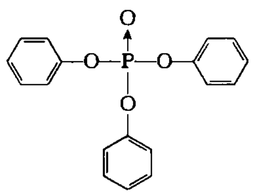
安全事项：磷酸三甲苯酯基本无毒。

4.2.3.5 磷酸三苯酯

商品名称：增塑剂 TPP (plastifier DMP)

化学名称：磷酸三苯酯 (triphenyl phosphate，phosphoric acid triphenyl ester)

分子结构：



CAS 登录号：[115-86-6]

物化性质：分子量 326，为白色针状结晶，稍有芳香气味，是阻燃性增塑剂。熔融时呈清亮近于无色的液体，很稳定，加热至 400℃以上有轻微分解。能

与大多数有机溶剂、稀释剂、植物油相溶，是许多树脂的优良溶剂，不溶于水和石油烃，与合成橡胶、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙基纤维素等相容，与聚氯乙烯不相容。磷酸三苯酯主要是由苯酚与三氯化磷法及三氯氧磷法制得。主要技术指标参见表 4-48。

表 4-48 磷酸三苯酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<0.005	折射率	1.563(25℃)
沸点(101.33kPa)/℃	407～410	水中溶解度/%	0.002(54℃)
密度/(g/cm^3)	1.2(60℃)	闪点(开杯)/℃	225
熔点/℃	48.5	表面张力/($\times10^{-5}$N/cm)	4063(65℃)
着火点/℃	305	苯酚含量/%	<0.6
氯含量/%	无	黏度/$\times10^{-3}$Pa·s	8.3(60℃)
纯度/%	>99		

用途用法：因其挥发性低、阻燃效率高，并具有优良的力学性能，耐光性差，易迁移等特点常用在橡胶增塑剂中。

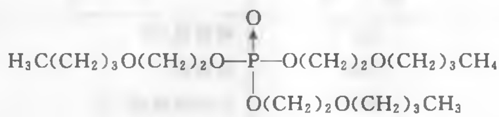
安全事项：磷酸三苯酯中等毒性，对皮肤无刺激，会刺激眼睛和呼吸道，影响中枢神经系统。

4.2.3.6 磷酸三(丁氧基乙)酯

商品名称：增塑剂 TBEP (plastifier TBEP)

化学名称：磷酸三(丁氧基乙)酯 [tri(butoxy ethyl) phosphate, tributyl "cellosolve" phosphate]

分子结构：



CAS 登录号：[78-51-3]

物化性质：分子量为 398，是微具甜味的淡黄色液体。磷酸三(丁氧基乙)酯可由磷酸三(丁氧基乙)酯由磷酸、环氧乙烷和丁醇反应制得。主要技术指标参见表 4-49。

表 4-49 磷酸三(丁氧基乙)酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度(以 HAc 计)/%	<0.3	水中溶解度/%	7.3(25℃)
沸点(433Pa)/℃	222	闪点(开杯)/℃	224
密度/(g/cm^3)	1.020(20℃)	蒸气压/Pa	1.333(20℃)
着火点/℃	245	表面张力/($\times10^{-5}$N/cm)	25.2(20℃)
凝固点/℃	−70	黏度/$\times10^{-3}$Pa·s	12.2(20℃)
折射率	1.434(25℃)		

用途用法：因其具有优良的低温性、阻燃性，是橡胶的阻燃性增塑剂，能改

善加工性能，缩短捏合时间，增强制品的阻燃性、耐久性及低温柔软性。同时，因其迁移性较大，须与其他增塑剂共用。

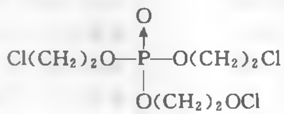
安全事项：磷酸三(丁氧基乙)酯有经口毒性，不能用于接触食品和药品的制品。

4.2.3.7 磷酸三(2-氯代乙)酯

商品名称：增塑剂 TECP

化学名称：磷酸三(2-氯代乙)酯 [tri(2-chloroethyl)phosphate]

分子结构：



CAS 登录号：[115-96-8]

物化性质：分子量为 285.5，是无色透明液体，可溶于醇、酮、酯、醚、苯、甲苯、二甲苯、氯仿、四氯化碳等溶剂。与聚氯乙烯、聚苯乙烯、乙基纤维素、乙酸纤维素等相容。磷酸三(2-氯代乙)酯可由三氯氧磷与催化剂偏钒酸钠混合加热，而后通入环氧乙烷生成三(2-氯代乙)酯，再经脱除环氧乙烷、中和、水洗、蒸出、减压收集馏分而得，也可在三氯氧磷中加入四氯化钛催化剂，而后通入环氧乙烷，最后将生成的粗酯经水洗、中和、干燥等精制得成品。主要技术指标参见表 4-50。

表 4-50 磷酸三(2-氯代乙)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸值/(mg KOH/g)	≤0.1	磷含量/%	10.8
沸点(1.33kPa)/℃	194	折射率	1.4745(20℃)
色泽(APHA)	<50	水中溶解度/%	0.72(20℃)
密度/(g/cm³)	1.425 左右(20℃)	闪点(开杯)/℃	232
着火点/℃	291	蒸气压/Pa	1.333(20℃)
凝固点/℃	<−60	黏度/$\times10^{-3}$Pa·s	40(22.8℃)
氯含量/%	36.7		

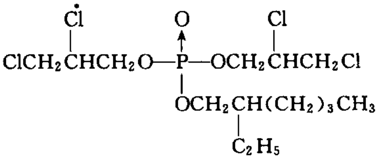
用途用法：磷酸三(2-氯代乙)酯具有优良的低温性和抗紫外线能，阻燃效果较佳，可用作氯化橡胶、聚氨酯、酚醛树脂等的阻燃增塑剂。因产品迁移性较大，须与其他增塑剂配合使用。

安全事项：磷酸三(2-氯代乙)酯有经口毒性，不能用于接触食品和药品的制品。

4.2.3.8 磷酸二(2,3-二氯丙基)辛酯

化学名称：磷酸二(2,3-二氯丙基)辛酯，或磷酸二(2,3-二氯丙基)-2-乙基己酯 [di(2,3-dichloropropyl)octyl phosphate]

分子结构：



CAS登录号：[64661-03-6]

物化性质：分子量432，为无色淡黄色透明液体，相对密度（20℃）1.192；折射率（20℃）1.4724；闪点>200℃；分解温度215℃。溶于醇、酮、醚、甲苯、苯、四氯化碳，不溶于水。磷酸二(2,3-二氯丙基)辛酯是由三氯氧磷与2-乙基己醇合成2-乙基己基二膦酰氯，而后在催化剂作用下滴加环氧氯丙烷制得。主要技术指标参见表4-51。

表4-51 磷酸二(2,3-二氯丙基)辛酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
密度/(g/cm³)	1.192(20℃)	折射率	1.4724(20℃)
闪点(开杯)/℃	>200	分解温度/℃	215

用途用法：为阻燃型增塑剂，增塑性能好，阻燃性与磷酸三(2,3-二氯丙)酯接近。可作为合成橡胶的阻燃增塑剂。

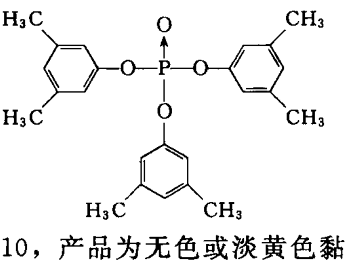
安全事项：磷酸二(2,3-二氯丙基)辛酯有经口毒性。不能用于接触食品和药品的制品。

4.2.3.9 磷酸三(二甲苯)酯

商品名称：增塑剂TXP（plastifier TXP）

化学名称：磷酸三(二甲苯)酯[tri(dimethyl phenyl) phosphate，trixylyl phosphate]

分子结构：



物化性质：分子量为410，产品为无色或淡黄色黏稠液体。不溶于水，与二氯甲烷、苯、甲苯、醇及甲基乙基酮互溶。主要技术指标参见表4-52。

表4-52 磷酸三(二甲苯)酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<0.01	闪点(开杯)/℃	235
沸点(399.9kPa)/℃	270	凝固点/℃	-35
色泽(APHA)	<200	折射率	约1.553(25℃)
密度/(g/cm³)	1.130(25℃)	黏度/$\times10^{-3}$Pa·s	190(20℃)

用途用法：可用作天然橡胶、合成橡胶的增塑剂。挥发性低，耐水性好，有阻燃性。具有良好的耐燃性和良好的热氧化安全性。

安全事项：磷酸三(二甲苯)酯毒性低，属于基本无毒。

4.2.4 环氧化合物

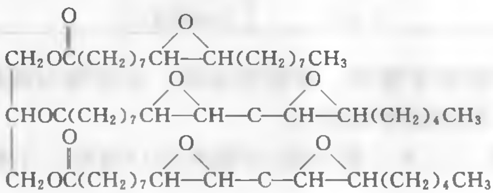
环氧增塑剂是近年来应用很广的助剂，它既能吸收聚氯乙烯树脂在分解时放出的氯化氢，又能与聚氯乙烯树脂相容，所以它既是增塑剂又是稳定剂，主要用作耐候性好的聚氯乙烯制品的助增塑剂，主要品种有环氧大豆油、环氧大豆油酸辛酯等。

4.2.4.1 环氧大豆油

商品名称：增塑剂 ESO（plastifier ESO）

化学名称：环氧大豆油（epoxidized soybean oil，epoxidized soya-bean oil）

分子结构：大豆油是一种脂肪酸甘油酯混合物，环氧大豆油结构中含有4,5-环氧环，其分子结构表示近似如下：



CAS 登录号：[8013-07-8]

物化性质：分子量约为 960，是浅黄色油状液体，溶于脂肪酸、芳香烃、酮、丁醇、酯等有机溶剂，微溶于乙醇。与氯化橡胶、丁腈橡胶、聚氯乙烯、硝基纤维素、乙基纤维素相容。与乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛不相容。环氧大豆油的制备常用精炼过的大豆油与过乙酸或甲酸和溶剂苯混合，滴加双氧水进行环氧化反应制得。

目前比较实用的方法是采用离子交换树脂作催化剂，利用间歇法生产环氧化大豆油。其他文献也有以磷酸为催化剂，甲酸和双氧水为氧化剂，对亚麻油进行环氧化生成环氧大豆油。主要技术指标参见表 4-53。

表 4-53 环氧大豆油主要技术指标

项目	指标	项目	指标
沸点(433.2Pa)/℃	150(有分解)	折射率	1.472(25℃)
密度/(g/cm^3)	0.985～1.000(25℃)	水中溶解度/%	0.401(25℃)
着火点/℃	310	蒸气压/Pa	13.3(150℃)
闪点(开杯)/℃	280～310	表面张力/(×10^{-5}N/cm)	34(20℃)
凝固点/℃	−10～5	水在本品中的溶解度/%	0.55(25℃)
环氧值含量/%	6.5～7.0		

用途用法：环氧大豆油环氧值含量高、纯度高，产品中没有游离酸、游离的原料油、羟基化合物或聚合物的副产物。产品稳定性好，挥发度低。在某些配方

中，为了防止增塑剂向合成橡胶中转移，可以用大量环氧大豆油代替价格昂贵的聚合性增塑剂。此外还可用作氯化橡胶的稳定剂、含氯的溶剂、颜料的分散剂等。

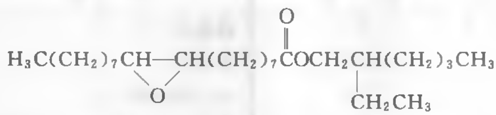
安全事项：环氧大豆油毒性极低，英国、法国、美国、德国、日本、意大利等国家允许环氧大豆油用作食品包装材料。

4.2.4.2　环氧大豆油酸辛酯

商品名称：增塑剂 ED3（plastifier DMP）

化学名称：环氧大豆油酸辛酯（ethylhexyl ester of epoxy soya-bean fatty acids，2-ethylhexyl ester of epoxidized soya-bean oil；oetyl epoxy stearate）

分子结构：



物化性质：分子量为 410，本品为浅黄色油状液体。不易挥发，具可燃性。不溶于水，溶于有机溶剂，制备方法是由大豆油和辛醇在硫酸存在下于 90℃左右进行醇解，醇解物用 3%的纯碱液中和后回收辛醇，然后分离出甘油，经水洗和减压蒸馏得到精大豆油酸辛酯，精辛酯在硫酸和甲酸的存在下用双氧水进行环氧化，反应温度为 50～60℃。最后，环氧化产物经 3%的纯碱液中和，再经水洗、脱色、压滤即得成品。主要技术指标参见表 4-54。

表 4-54　环氧大豆油酸辛酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度/(mg KOH/g)	≤0.5	凝固点/℃	−15
色泽(APHA)	≤150	环氧值/%	≥4.6
密度/(g/cm³)	0.92～0.98(25℃)	折射率	1.4583(25℃)
闪点(开杯)/℃	265	碘值/(gI_2/100g)	1.5

用途用法：环氧大豆油酸辛酯是聚氯乙烯的优良增塑剂兼稳定剂，热稳定性和耐气候性优良，低温性能良好，相容性和透明性优异，对温血动物毒性低，广泛与其他增塑剂并用。在农业薄膜和其他要求耐候性、耐寒性好的制品中使用本品较合适。

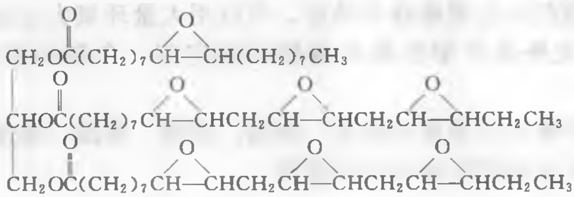
安全事项：环氧大豆油酸辛酯毒性小，日本、美国、意大利允许用作食品包装材料。

4.2.4.3　环氧亚麻籽油

商品名称：增塑剂 ELO（plastifier ELO）

化学名称：环氧亚麻籽油（epoxidized linseed oil）

分子结构：亚麻籽油是甘油脂肪酸酯，脂肪酸大部分为十八碳酸。其中硬脂酸含量 9%，油酸为 24%，亚油酸为 17%，亚麻酸为 50%，表示方法近似如下。



CAS 登录号：[8016-11-3]

物化性质：分子量约 988，为浅黄色油状液体。环氧亚麻籽油是由亚麻籽油经环氧化而得。主要技术指标参见表 4-55。

表 4-55 环氧亚麻籽油主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<0.8	环氧值/%	9.0～10.0
密度/(g/cm³)	1.020(25℃)	折射率	1.477(20℃)
着火点/℃	334	水中溶解度/%	0.01(20℃)
闪点(开杯)/℃	310	碘值/(gI_2/100g)	2.0
倾点/℃	−3.9～1.7	黏度/($\times10^{-4}m^2/s$)	8(25℃)

用途用法：用作聚氯乙烯树脂的增塑剂兼稳定剂，其环氧值高，与聚氯乙烯及其共聚物高度相容，挥发性小，不迁移，耐抽出，稳定性和耐候性好。热稳定性与环氧大豆油相近。味小，色泽浅，适宜生产薄膜和片材。在需要生产挥发度低和迁移性小的制品时往往都选用环氧亚麻籽油作增塑剂。

安全事项：FDA 认为无毒，可用作食品包装材料。

4.2.4.4 环氧硬脂酸丁酯

商品名称：增塑剂 KG-5201

化学名称：环氧硬脂酸丁酯、环氧十八酸丁酯或环氧油酸丁酯等（butyl ester of epoxy stearate；butyl epoxy oleate）

分子结构：



CAS 登录号：[31627-42-6]

物化性质：分子量为 348～356，是浅黄色油状液体，溶于氯仿等有机溶剂。制备方法是先将油酸与丁醇在催化剂作用下酯化，再将生成的油酸丁酯与冰乙酸、硫酸混合升温，滴加双氧水进行环氧化，最后将粗环氧油酸丁酯经水洗、脱酸、脱醇、碱洗、压滤得到制品。主要技术指标参见表 4-56。

表 4-56 环氧硬脂酸丁酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸值/(mg KOH/g)	≤0.5	折射率	1.456～1.457(20℃)
密度/(g/cm³)	0.9～0.912(25℃)	环氧值/%	3～4
闪点(开杯)/℃	>190	水分/%	<0.1
碘值/(gI_2/100g)	<6	灰分/%	<0.01

用途用法： 用作聚氯乙烯树脂耐热、耐寒增塑剂兼稳定剂。与聚氯乙烯相容性好，塑化速度快，增塑效率高，耐油和溶剂的抽出，挥发度低，适用于生产农业透明薄膜、人造革、软管、凉鞋等制品，一般用量为 5%～10%。环氧硬脂酸丁酯的熔融温度低于环氧大豆油和环氧油酸辛酯，因此对其作为增塑糊在生产泡沫制品时发泡的熔融温度和膨胀温度也有一定的影响。

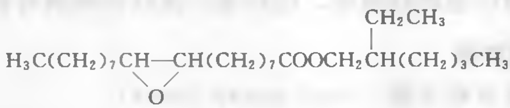
安全事项： 环氧硬脂酸丁酯毒性极低。

4.2.4.5　环氧硬脂酸辛酯

商品名称： 增塑剂 ED3（plastifier ED3）

化学名称： 环氧硬脂酸辛酯、环氧十八酸辛酯、环氧硬脂酸酯-2-乙基己酯（2-ethylhexyl ester of epoxy stearic acid，octyl epoxy stearate）

分子结构：



CAS 登录号： [106-84-3]

物化性质： 分子式为 $C_{26}H_{50}O_3$，分子量为 410，是浅黄色油状液体，具有脂肪族香味。溶于大多数有机溶剂，不溶于水。环氧硬脂酸辛酯是由 2-乙基己醇与油酸在硫酸存在下进行酯化，酯化液经中和、水洗、脱醇后在硫酸存在下与乙酸、双氧水进行环氧化反应，反应物经中和、水洗、脱色、压滤而得成品。主要技术指标参见表 4-57。

表 4-57　环氧硬脂酸辛酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸值/(mg KOH/g)	≤0.5	闪点(开杯)/℃	265
色泽(APHA)	≤150	碘值/(gI_2/100g)	≤10
密度/(g/cm³)	1.900～1.910(20℃)	折射率	1.4537(25℃)
熔点/℃	−13.5	黏度/mPa·s	19.9(25℃)

用途用法： 具有良好的热稳定性、耐候性，耐低温性能，是聚氯乙烯的增塑剂兼稳定剂。

安全事项： 环氧硬脂酸辛酯毒性极低，英国、法国、美国等国家允许用作食品包装材料。

4.2.4.6　环氧妥尔油酸辛酯

商品名称： 德雷比蒽斯

化学名称： 环氧妥尔油酸辛酯（ethylhexyl epoxytallate）

分子结构： 妥尔油组成：硬脂酸 7%，油酸 48%，亚油酸 45%。其分子结构通常表示如下。

CAS 登录号：［61788-72-5］

物化性质：分子量为 410，主要技术指标参见表 4-58。

表 4-58 环氧妥尔油酸辛酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
环氧值/%	约 5.1	闪点(开杯)/℃	232
酸值/(mg KOH/g)	≤0.5	碘值/(gI_2/100g)	≤1.5
密度/(g/cm³)	0.922～0.923(20℃)	折射率	1.4570～1.4580(20℃)

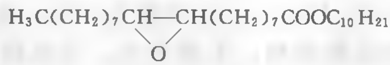
用途用法：用作氯化橡胶、合成橡胶的增塑，也适合用作乙烯基树脂、含氯聚合物和硝酸纤维素的增塑，特别是黏度低而性能稳定的增塑糊。用其增塑的聚酯可以生产收缩膜，但不适用于生产耐沥青污染的地板砖。

安全事项：动物试验毒性很低，但对兔子皮肤和眼睛有轻微的刺激。

4.2.4.7 环氧油酸癸酯

化学名称：环氧油酸癸酯（decyl epoxy oleate）

分子结构：



物化性质：分子量 438，为透明液体，相对密度（20℃）0.906，黏度（30℃）45×10^{-3} Pa·s，凝固点−20℃。

用途用法：与环氧硬脂酸辛酯相似。

安全事项：环氧油酸癸酯毒性极低。

4.2.4.8 环氧化甘油三酯

商品名称：Epoxol 9-5

化学名称：环氧化甘油三酯（epoxidized triglyceride）

CAS 登录号：［131-16-8］

物化性质：分子量为 980，与酯类、酮、庚烷、乙醚、芳香烃、氯化烃混溶，与甲醛、乙醇部分混溶，与聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、硝基纤维素、乙基纤维素、氯化橡胶、丁腈橡胶相容，与聚苯乙烯、醋酸纤维素不相容。

用途用法：作为合成橡胶、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、纤维素树脂的高环氧值的单酯型增塑剂。热稳定性好，与树脂的相容性和低温性能比环氧大豆油好。耐热、耐候性好。

安全事项：环氧化甘油三酯基本无毒，美国食品和药品管理局允许用作食品包装材料。

4.2.4.9 环氧妥尔油酸酯

化学名称：环氧妥尔油酸酯（epoxidized tall oil ester，epoxytallate）

物化性质：为淡黄色油状液体，黏度低，挥发性低，色泽浅。价格便宜，光

和热稳定性好，低温性能好。与丁腈橡胶、氯丁橡胶、氯化橡胶、聚氯乙烯、硝基纤维素、乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素、聚乙酸乙烯酯相容。主要技术指标参见表 4-59。

表 4-59 环氧妥尔油酸酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 HAc 计)/%	50	闪点(开杯)/℃	232
色泽(APHA)	<1(Gardner)	倾点/℃	−34.3
密度/(g/cm³)	0.923(20℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	50(25℃)
着火点/℃	263		

用途用法： 增塑效率与 DOP 相近，可用作乙烯基树脂的增塑剂、稳定剂。用其配置的增塑糊和稀释增塑糊初始黏度低，黏度稳定性特别好。产品价格低，可以降低乙烯基制品的成本。环氧妥尔油酸酯还可用作氯化橡胶、合成橡胶的增塑剂。

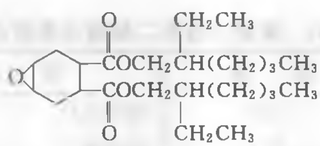
安全事项： 环氧妥尔油酸酯毒性较小，美国 FDA 允许用于食品包装材料。

4.2.4.10 环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯

商品名称： 增塑剂 EPS (plastifier EPS)

化学名称： 环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯，环氧四氢邻苯二甲酸二辛酯 [di(2-ethylhexyl) epoxy tetrahydrophthalate]

分子结构：



物化性质： 分子量为 410，是无色至浅黄色油状液体。环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯的制备是由顺丁烯二酸酐和丁二烯进行双烯加成反应生成四氢邻苯二甲酸酐，然后再进行酯化、环氧化，将生成粗酯经分离、水洗、中和、脱苯、脱色、压滤得到成品。主要技术指标参见表 4-60。

表 4-60 环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	1.01(25℃)	皂化值/(mg KOH/g)	272
闪点(开杯)/℃	217	环氧值/%	3.45
凝固点/℃	34.4	黏度/Pa·s	0.118(20℃)
折射率	1.4656(25℃)		

用途用法： 用作聚氯乙烯树脂的主增塑剂兼稳定剂，增塑效率与 DOP 相似。对光和热稳定，耐霉菌，挥发损失和抽出损失都较小。可用于制作工业薄膜、农业薄膜、人造革、片材、电线电缆、涂料和各种透明制品，加有环氧四氢邻苯二

甲酸二(2-乙基己)酯的制品无油样感觉或渗出现象，是最好的环氧类增塑剂之一，特别适用于制作透明制品。

安全事项： 环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯毒性很低。

4.2.5 聚合型增塑剂

聚合型增塑剂也称聚酯增塑剂、树脂状增塑剂或永久型增塑剂。一般是由多官能团羧酸与多元醇经缩聚反应而成的线型高分子化合物。一般塑化效率都很低、黏度大、加工性和低温性都不好，但挥发性低、迁移性小、耐油和耐肥皂水抽出，因此是很好的耐久性增塑剂。通常需要与邻苯二甲酸酯类主增塑剂并用。聚酯类多用于汽车、电线电缆、电冰箱等长期使用的制品中。主要品种有聚癸二酸丙二醇酯、偏苯三酸三辛酯、偏苯三酸三(正辛正癸酯)等。

4.2.5.1 聚癸二酸丙二醇酯

商品名称： Paraplex G-25

化学名称： 聚癸二酸丙二醇酯 [poly(1,2-propylene glycol sebacate)]

物化性质： 分子量为8000，是微有油味的深琥珀色、很黏稠的液体树脂。可溶于丙酮、二氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、酯、酮、氯仿、芳香烃、脂肪烃，部分溶于乙醇、丁醇和脂肪烃。与丁腈橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶相容性好，耐久性好，挥发度低，不向橡胶中迁移。主要技术指标参见表4-61。

表 4-61 聚癸二酸丙二醇酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度/(mg KOH/g)	<20	凝固点/℃	13～15
色泽(Gardner)	<11	折射率	1.470(25℃)
密度/(g/cm³)	1.06(25℃)	水中溶解度/%	0.0004(20℃)
闪点(开杯)/℃	>316	黏度/×10⁻³Pa·s	1.700(25℃)

用途用法： 特别适用于腈橡胶的增塑剂，橡胶被增塑后其耐油、煤油、溶剂以及肥皂水的抽出、挥发度几乎为零。耐迁移，不燃烧，耐紫外线，热稳定性好，低温柔软性好，加工性能优异，制品耐久性特别好。

安全事项： 聚癸二酸丙二醇酯毒性极低，可用作食品包装材料。

4.2.5.2 聚己二酸二元醇酯 (1)

商品名称： Paraplex G-50

物化性质： 分子量为2200，是清亮、色浅、黏度比较低的液体，耐紫外线、耐迁移、耐久性好，容易加工，可以以一定比例与硝基纤维素、丙烯酸树脂相容，但与乙基纤维素、醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等不相容。主要技术指标参见表4-62。

表 4-62 聚己二酸二元醇酯主要技术指标（1）

项 目	指 标	项 目	指 标
酸值/(mg KOH/g)	<2.0	介电损耗角正切	4.7(60 周)
色泽(Gardner)	<7.0	功率因数	0.64(60 周)
密度/(g/cm³)	1.08(25℃)	介电常数	7.4(60 周)
折射率	1.4660(25℃)	黏度/×10^{-3}Pa·s	23(15℃)

用途用法：用作耐高温电线绝缘、家具、地板、窗户槽、绝缘胶带、鞋衬里、颜料分散介质。聚己二酸乙二醇酯与淀粉配合可作防湿、防黏涂料的配方。

安全事项：聚己二酸二元醇酯毒性低。因为分子量大，抽出性很低，因此可以用于食品包装材料内。

4.2.5.3 聚己二酸二元醇酯（2）

商品名称：Paraplex G-40

物化性质：分子量为 6000，耐油和溶剂抽出性能很好，不向橡胶中迁移。主要技术指标参见表 4-63。

表 4-63 聚己二酸二元醇酯主要技术指标（2）

项 目	指 标	项 目	指 标
密度/(g/cm³)	1.471(25℃)	熔点/℃	>−15
闪点(开杯)/℃	290	黏度/×10^{-3}Pa·s	200000(25℃)

用途用法：用于输送石油软管、乙烯基地板、绝缘胶带、工业裙板、刮料板等。

安全事项：聚己二酸二元醇酯毒性极低，可用作食品包装材料。

4.2.5.4 聚己二酸二元醇酯（3）

商品名称：Paraplex G-54

物化性质：分子量为 3000，黏稠液体，色泽很浅。主要技术指标参见表 4-64。

表 4-64 聚己二酸二元醇酯主要技术指标（3）

项 目	指 标	项 目	指 标
密度/(g/cm³)	1.08(25℃)	折射率	1.466(20℃)
熔点/℃	4	黏度/×10^{-3}Pa·s	110000(25℃)
闪点(开杯)/℃	300		

用途用法：耐油、耐水、耐肥皂水和溶剂抽出。耐迁移性好。增速效率是中等分子量聚酯增塑剂中最好的。在高温高压下不渗出，电性能好，耐铜的腐蚀。

安全事项：聚己二酸二元醇酯毒性极低，可用作食品包装材料。

4.2.5.5 聚己二酸二元醇酯（4）

商品名称： Santicizer 405

化学名称： 聚己二酸二元醇酯（adipic acid and binary alcohol polyster）

物化性质： 分子量为 1500，是稍具酯味的清亮透明油状液体。主要技术指标参见表 4-65。

表 4-65 聚己二酸二元醇酯主要技术指标（4）

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	1.128～1.132(25℃)	折射率	1.476(25℃)
闪点/℃	290	黏度/×10⁻³Pa·s	12000(25℃)

用途用法： 因为耐迁移、耐抽出、低挥发以及产品持久性好，主要用作需要特别耐久的工业绝缘胶带、乙烯基室内装潢、装饰、婴儿尿布和电线电缆绝缘。聚酯增塑剂 Santicizer 405 和 Santicizer411 耐污染性能较好，用其制作的地板砖比 DOP 等其他增塑剂制作的地板更耐污物、灰尘污染和耐紫外线褪色。

安全事项： 聚己二酸二元醇酯毒性极低，可用作食品包装材料。

4.2.5.6 聚己二酸二元醇酯（5）

商品名称： Santicizer 409

化学名称： 聚己二酸二元醇酯（adipic acid and binary alcohol polyster）

物化性质： 分子量为 1800，是清亮透明黏稠液体，稍具酯味。主要技术指标参见表 4-66。

表 4-66 聚己二酸二元醇酯主要技术指标（5）

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	1.082(25℃)	着火点/℃	299
闪点/℃	277	黏度/(×10⁻⁶m²/s)	2900～3500(25℃)
折射率	1.4652(25℃)		

用途用法： 与聚氯乙烯、乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝基纤维素相容，是应用于 PVC 最理想的聚酯增塑剂之一，密度、色泽及毒性都低。与聚氯乙烯相容性及耐久性特别好，电性能好，熔融快，低温性能、耐热、耐光、耐抽出均非常突出。由于电性能好，特别适用于电线、电缆的涂覆，也用于生产高质量的薄膜和片材、增塑糊涂布、电冰箱垫圈以及其他需要高度耐抽出的耐久性产品。

安全事项： 聚己二酸二元醇酯毒性低。

4.2.5.7 己二酸聚酯

商品名称： Santicizer 411

化学名称： 己二酸聚酯（Adipic Acid polyester）

物化性质： 己二酸聚酯为中等高分子量，稍微具味道的黏稠体，放置时一部

分成为固体。主要技术指标参见表 4-67。

表 4-67 己二酸聚酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<1.0	色泽(APHA)	<100
密度/(g/cm³)	1.104～1.110(25℃)	折射率	1.4772(25℃)
熔点/℃	21.1	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	36.7(23℃)
闪点(开杯)/℃	283	黏度/(×10⁻⁶m²/s)	8000(25℃)

用途用法： 因其价格低廉，耐溶剂抽出和耐橡胶中迁移性能好，适用于做外套、婴儿尿布、汽车和家具覆盖物的涂布织物、墙围、电线电缆。

安全事项： 己二酸聚酯毒性极低，可用作食品包装材料。

4.2.5.8 聚癸二酸二元醇酯

商品名称： Nuoplaz 6100、Nuoplaz 6181

化学名称： 聚癸二酸二元醇酯（sebacic acid and binary alcohol polyster)

物化性质： Nuoplaz 6100 分子量为 925，Nuoplaz 6181 分子量为 1500，是稍有气味的黏稠液体。

用途用法： Nuoplaz 6100 增塑效率高，挥发度低，抽出性低，色极浅，具有独特的低温柔软性，黏度低，易于操作，比一般的高分子聚酯增塑剂便宜，可用作主增塑剂。

Nuoplaz 6181 的耐抽出性特别好，耐迁移，耐刮伤，挥发度低，加工性能好，增速效率高。

安全事项： 聚癸二酸二元醇酯毒性极低，可用作食品包装材料。

4.2.5.9 Plastolein 系列

Plastolein 系列是由 Emery Industries 生产的壬二酸聚酯系列产品。分子量在 800～6000，有多个系列产品。添加到聚氯乙烯中后，使制品有很好的柔软性、物理性质和电性质，并且耐久性好。一般小分子的增塑剂都有向制品表面迁移的倾向，而聚酯增塑剂因分子链较长，这种迁移倾向比较小。因此，被其增塑的制品的使用寿命比较长。

4.2.5.10 Hexaplas 系列

商品名称： Hexaplas 增塑剂（Hexaplas PPA、Hexaplas LMV、Hexaplas PPL)

物化性质： Hexaplas 是由 ICI Organic Inc. 生产的聚己二酸酯系列产品。以上三个产品都是黏度低、耐热、耐油、耐溶剂和耐汽油抽出、不易向其他聚合物迁移的品种。三种产品中，Hexaplas PPA 分子量最高，持久性最好。Hexaplas PPL 分子量最低，加工性能好，是三者中唯一能用作增塑糊的增塑剂。Hexaplas LMV 分子量介于两者之间，性质也介于两者之间。

用途用法： 可用作丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、聚氯乙烯及其共聚物等的聚合型增塑剂，主要特点是在聚氯乙烯中持久性好。

4.2.5.11 聚己二酸双季戊四醇酯（1）

商品名称： Hereoflex 707

化学名称： 聚己二酸双季戊四醇酯（adipic acid and dipentaerythritol polyster）

物化性质： 为高性能聚酯增塑剂，用作聚氯乙烯的增塑剂时，因黏度低而易加工。其制品在较高的温度下，耐热及伸长保持率特别好。主要技术指标参见表4-68。

表 4-68 聚己二酸双季戊四醇酯主要技术指标（1）

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	1.01(25℃)	皂化值/(mg KOH/g)	300
着火点/℃	4	沸点(433.2Pa)/℃	290
闪点(开杯)/℃	326	酸值/(mg KOH/g)	<0.10
折射率	1.455(25℃)	凝固点/℃	51.1
黏度/$\times10^{-3}$Pa·s	110(25℃)		

用途用法： 由于电性能、持久性、耐热、耐光性能特别好，尤其适用于耐高温绝缘电线和特殊需求的绝缘电线以及特殊要求的、高耐久性的电线绝缘配方，还适用于在高温临界条件下保持良好持久性的建筑用薄壁绝缘线。另外，耐油抽出也优于低分子量的聚酯增塑剂，还适用于高质量的耐迁移和在使用中耐老化、耐热、耐光的增塑糊配方中。

4.2.5.12 聚己二酸双季戊四醇酯（2）

商品名称： Hereoflex 600

化学名称： 聚己二酸双季戊四醇酯（adipic acid and dipentaerythritol polyster）

物化性质： 为浅色高沸点液体，黏度极低，耐热、耐光、耐湿等化学稳定性好，电性能优良。低温性能及高温耐久性好。溶于大多数有机溶剂、普通增塑剂，不溶于甘油、乙二醇和某些胺类。与氯化橡胶、氯丁橡胶相容，与丙烯腈橡胶、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯部分相容，与丁苯橡胶（GR-S）、聚乙酸乙烯酯、醋酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯不相容。主要技术指标参见表4-69。

表 4-69 聚己二酸双季戊四醇酯主要技术指标（2）

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	0.9974(20℃)	黏度/($\times10^{-6}$m²/s)	50(15℃)
着火点/℃	272	皂化值/(mg KOH/g)	410
闪点(开杯)/℃	247	沸点(433.2Pa)/℃	261
折射率	1.453(25℃)		

用途用法： 用于高质量的室内装潢、板材、增塑糊、电器，以及长期使用中要求耐久性好、老化后仍具有很好柔软性的聚氯乙烯。用其配制的增塑糊的黏度低于用DOP配制的增塑糊，在运输和长期贮存中黏度稳定性好。其电性能好，

可以用于在 90℃的高温下的电器器材的配料。具有很好的耐热、耐光和耐湿的电性能，并且持久性好。

4.2.5.13　合成 KI 沥青

商品名称：合成 KI 沥青（synthetics KI pitch）

物化性质：化学成分为氧化树脂，KI 是一种独特的由对苯二甲酸二甲酯生产的暗褐色酯状树脂。KI 分子中有高含量的酯基和含氧的可溶性基团。KI 可以用作聚合物树脂的改性剂，耐油脂地板配方和黏合剂中的胶黏剂。主要技术指标参见表 4-70。

表 4-70　合成 KI 沥青主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
密度/(g/cm³)	1.2(60℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	90(100℃)
闪点(开杯)/℃	225	皂化值/(mg KOH/g)	465

用途用法：对丁腈橡胶、聚氯乙烯等有类似树脂用增塑剂的作用。增塑效率好，耐油抽出。非常适用于地板、耐溶剂软管、带子、垫片等。加入合成 KI 沥青后，丁腈橡胶制品的拉伸强度、热老化性能和阻燃性能更好。

4.2.5.14　聚己二酸丁二醇酯

商品名称：Rucoflex BGA

化学名称：聚己二酸丁二醇酯（butylene glycol polyadipate）

物化性质：分子量约为 2500，是透明黏稠液体。溶解性能好、不迁移、挥发度低、高度耐水和耐油抽出，对热和光稳定。溶于大多数有机溶剂，不溶于乙醇、二元醇。与许多合成的和天然的橡胶、树脂相容，与水溶性的聚合物、聚苯乙烯和某些纤维素酯不相容。可用作聚氯乙烯的主增塑剂。用于需要持久性和相容性好的聚氯乙烯配方。可用于电绝缘胶带、金属箔片、层压制品、医院外科用导管、各种垫圈、抗刮伤的薄膜和片材。主要技术指标参见表 4-71。

表 4-71　聚己二酸丁二醇酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
密度/(g/cm³)	1.108(20℃)	折射率	1.469(23℃)
倾点/℃	−10	黏度/×10⁻³Pa·s	14000(23℃)
闪点(开杯)/℃	290	皂化值	515

4.2.6　苯多酸酯

苯多酸酯类增塑剂具有分子量较大、黏度大、闪点高、挥发性低、耐抽出、迁移性小等大分子聚合物类增塑剂的优点，同时也具有单体增塑剂的优点；此外，它还具有聚酯增塑剂的优点，相容性、加工性、低温性都较好。由于它具有较高的热稳定性，因此，不仅可作为一般的主增塑剂在民用产品使用，而且能用于专用产品。苯多酸酯包含偏苯酸酯和均苯四酸酯，分别由偏苯三酸和均苯四酸

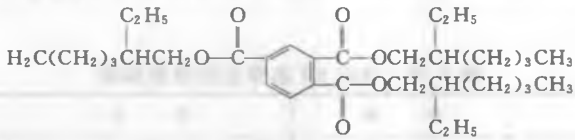
与不同的脂肪醇采用与邻苯二甲酸酯相似的生产方法制得。偏苯三酸和均苯四酸则是以石油芳构化（铂重整）所得的偏三甲苯和1,2,4,5-四甲苯氧化而来。

4.2.6.1 偏苯三酸三辛酯

商品名称：增塑剂 TOTM（plastifier TOTM）

化学名称：偏苯三酸三辛酯，偏苯三酸三(2-乙基己)酯（trioctyl trimellitate）

分子结构：



物化性质：分子量为547，是稍具气味的透明黏稠油状液体。主要技术指标参见表4-72。

表4-72 偏苯三酸三辛酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	0.987～0.997(20℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	100～300(20℃)
沸点/℃	283(399.9Pa)	色泽(APHA)	＜250
闪点(开杯)/℃	＞245	酸值/(mg KOH/g)	310～340
折射率	1.485(25℃)	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	34.9(23℃)

制备方法：由偏苯三酸酐与 C_7～C_{12}一元醇经酯化而得。

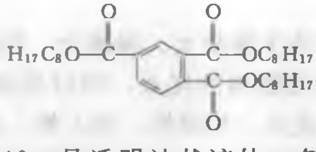
用途用法：偏苯三酸三辛酯为耐热性和耐久性增塑剂，适用于氯化聚乙烯、氯乙烯共聚物、硝酸纤维素、乙基纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯等多种塑料，其增塑效率和加工性能与邻苯二甲酸酯类增塑剂相近，耐久性与聚合型增塑剂相似，而且挥发性低，耐水抽出性、耐迁移性、低温性能和电性能都优异，可用于耐热电线电缆料、板材、片材、密封垫等要求耐热和耐久性的制品，但耐油性不及聚酯增塑剂，捏合性不及邻苯二甲酸二辛酯。

安全事项：偏苯三酸三辛酯毒性极低，但加热到180℃时，有少量的酯分解为偏苯酸酐，偏苯酸酐为强毒性。

4.2.6.2 偏苯三酸三正辛酯

化学名称：偏苯三酸三正辛酯（tri-*n*-octyl trimillitate）

分子结构：



物化性质：分子量为546，是透明油状液体，色泽（APHA）100；相对密度0.980（25℃）。

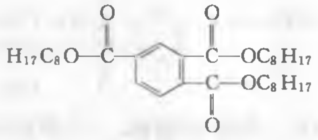
用途用法：用作聚氯乙烯的耐热增塑剂，其挥发性低，电绝缘性、耐寒性和耐皂液抽出性优异，特别适用于耐热电线电缆料，也可用于高级人造革布、增塑糊和涂料等。

4.2.6.3　偏苯三酸三异辛酯

商品名称：增塑剂 TIOTM（plastifier TIOTM）

化学名称：偏苯三酸三异辛酯（triisooctyl trimellitate）

分子结构：



（C_8H_{17} 为异辛基）

物化性质：为稍具气味的油状液体。其强溶解力、低温性能、加工性及相容性与单体增塑剂相似。主要技术指标参见表 4-73。

表 4-73　偏苯三酸三异辛酯主要技术指标

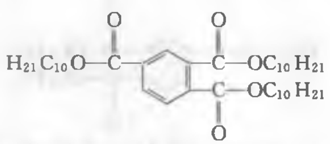
项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以乙酸计)/%	<0.02	凝固点/℃	<−45
沸点(666.6Pa)/℃	290	酯含量/%	>99
色泽(APHA)	<50	折射率	1.4830(23℃)
密度/(g/cm³)	0.9896(20℃)	黏度/Pa·s	0.100(25℃)
闪点(开杯)/℃	>260		

用途用法：用作聚氯乙烯、氯乙烯共聚物等树脂的耐热性增塑剂，性能和用途与偏苯二酸三(2-乙基己酯)类似。

4.2.6.4　偏苯三酸三异癸酯

化学名称：偏苯三酸三异癸酯（triisodecyl trimellitate）

分子结构：



（$C_{10}H_{21}$ 为异癸基）

物化性质：分子量为 630，是油状液体。微具气味。主要技术指标参见表 4-74。

表 4-74　偏苯三酸三异癸酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以乙酸计)/%	<0.02	凝固点/℃	−37
色泽(APHA)	<50	酯含量/%	>99
密度/(g/cm³)	0.969(25℃)	折射率	1.4830(25℃)
闪点(开杯)/℃	>271	黏度(赛波特)/s	69.4(99℃)

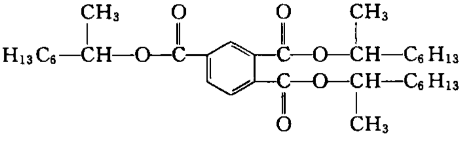
用途用法：用作聚氯乙烯、氯乙烯共聚物的耐热性增塑剂，性能和用途与偏苯三酸三辛酯类似。挥发性小，耐久性优良，加工性能也较好。

4.2.6.5 偏苯三酸三仲辛酯

商品名称：增塑剂 TCTM（plastifier TCTM）

化学名称：偏苯三酸三仲辛酯（tricapryl trimellitate）

分子结构：



物化性质：分子量为 549，是油状液体。主要技术指标参见表 4-75。

表 4-75 偏苯三酸三仲辛酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
酸度(以 H_3PO_4 计)/%	<0.02	凝固点/℃	37
色泽(APHA)	<50	折射率	约 1.4830(25℃)
密度/(g/cm³)	约 0.9690(20℃)	纯度/%	>99
闪点(开杯)/℃	>271	黏度(赛波特)/s	69.4(99℃)

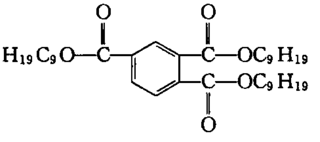
用途用法：用作耐热性增塑剂，适用于氯化聚乙烯、氯乙烯共聚物、乙基纤维素、硝酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯等树脂。有良好的耐热性、耐抽出性和耐湿性。

4.2.6.6 偏苯三酸三异壬酯

商品名称：增塑剂 TINTM（plastifier TINTM）

化学名称：偏苯三酸三异壬酯（triisononyl trimellitate）

分子结构：



物化性质：分子量为 591，是油状液体。主要技术指标参见表 4-76。

表 4-76 偏苯三酸三异壬酯主要技术指标

项目	指标	项目	指标
密度/(g/cm³)	0.979(20℃)	折射率	约 1.484(20℃)
闪点(开杯)/℃	266	黏度/Pa·s	0.269(23℃)
凝固点/℃	−40		

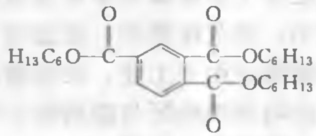
用途用法：用作聚氯乙烯和氯乙烯共聚物的耐热性增塑剂，耐热性、耐抽出性和耐湿性优良。

4.2.6.7 偏苯三酸三正己酯

商品名称： 增塑剂 NHTM (plastifier NHTM)

化学名称： 偏苯三酸三正己酯 (tri-*n*-hexyl trimellitate)

分子结构：



物化性质： 分子式为 $C_{27}H_{42}O_6$，分子量为 462，是油状液体，与树脂相容性好，黏度低，蒸气压低，溶解力强。主要技术指标参见表 4-77。

表 4-77　偏苯三酸三正己酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
沸点(533.2Pa)/℃	243	闪点(开杯)/℃	263
色泽(APHA)	50	折射率	1.485(25℃)
密度/(g/cm³)	1.012(25℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	94(25℃)

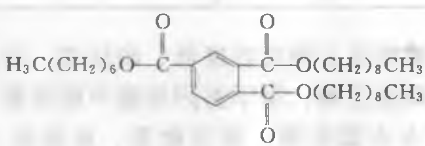
用途用法： 偏苯三酸三己酯的价格比聚合型增塑剂和其他偏苯三酸酯便宜。由于其黏度低，易于加工，蒸气压低可以抑制燃烧，减少加工过程中增塑剂的挥发损失。偏苯三酸三己酯非常适于汽车中的防雾制品，例如防雾垫、车厢顶棚内衬、门心板、汽车内壁面革，其高温性能及优良的电性能很适合用作优质的电线电缆的绝缘。此外，还广泛用于耐抽出、耐迁移的制品，如冷冻机垫圈、婴儿服装、乙烯基胶带、家具覆盖物和各种搁（挂）物架子的涂料。

4.2.6.8 偏苯三酸庚·壬酯

商品名称： 增塑剂 79TM (plastifier 79TM)

化学名称： 偏苯三酸庚·壬酯 (triheptyl nonyl trimellitate)

分子结构：



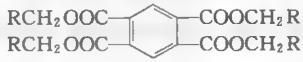
用途用法： 为黏稠液体，用作聚氯乙烯的用增塑剂，耐热、耐迁移性能好，电性能优良，适用于 90℃级额定建筑用绝缘电线。耐水、醇抽出性能好，但对环已烷及煤油的耐抽出性不好。耐氧化性能比苯二甲酸二·十三烷酯好，但比偏苯二酸三·正辛·正癸酯差。

4.2.6.9 均苯四酸酯

化学名称： 均苯四酸酯 (pyromellitate, ester of pyromellitic acid; ester of

1,2,4,5-benzene teracarboxylic acid)

分子结构：



物化性质：均苯四酸酯是分子量较高的单体型增塑剂，性质与偏苯三酸酯相似，但沸点更高，挥发性更小，耐久性更好，更适用于耐热、耐久的有特殊要求的制品。但因价格太高，一般很少用于工业、民用制品，只有在尖端科学和军工产品中才使用。均苯四酸酯由均苯四酸酐与脂肪醇在催化剂作用下酯化而得，酯化中经过单酯、双酯、三酯、四酯几个步骤。

用途用法：均苯四酸酯比相应的偏苯三酸酯的分子量大，所以与聚氯乙烯的相容性更好，耐高温性及稳定性更好，而且介质对均苯四酸酯比 TOTM 和 DOP 耐抽出性更好。均苯四酸酯除可以生产聚氯乙烯管、袋、薄膜、导液管外，还广泛应用于医学领域，如医疗器械、人体器官代用品。国外在 105℃以上的电缆料及高科技军工产品中已开始应用，在 135℃级电缆料制品中也取得较好的效果。

4.2.6.10 均苯四酸四正丁酯

化学名称：均苯四酸四正丁酯（tetra-*n*-butyl pyromellitate）

分子结构：



物化性质：分子量为 478，是稍具气味的黏稠油状液体。主要技术指标参见表 4-78。

表 4-78 均苯四酸四正丁酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸值/(mg KOH/g)	0.5	折射率	1.483(20℃)
密度/(g/cm³)	0.955(20℃)	黏度/mPa·s	0.35(20℃)
闪点(开杯)/℃	180		

用途用法：均苯四酸四正丁酯挥发度低、耐迁移、耐热、耐紫外线、电绝缘性能好，适用于橡胶、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物。主要应用在电线电缆、薄膜、片材、汽车内部装饰、医用软管、血浆袋、垫片、型材、防雾涂层、家具覆盖物、人造革、胶黏剂、胶黏带等领域。

4.2.6.11 偏苯三酸三正烷基混合酯

商品名称：增塑剂 NTM（plastifier NTM）

化学名称：偏苯三酸三正烷基混合酯（mixed normal trialkyl trimellitate）

物化性质：分子量为 560（平均），它是由偏苯三酸酐与混合直链醇生成的酯。主要技术指标参见表 4-79。

表 4-79　偏苯三酸三正烷基混合酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸值/(mg KOH/g)	0.05	水中溶解度/%	0.01(23℃)
沸点(199.95Pa)/℃	289	表面张力/(×10⁻⁵N/cm)	34.7(23℃)
闪点(开杯)/℃	260	皂化值/(mg KOH/g)	295
凝固点/℃	45(凝胶)	黏度/×10⁻³Pa·s	100(23℃)
折射率	1.4829(20℃)		

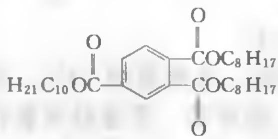
用途用法： 用作聚氯乙烯增塑剂，其加工性能、老化性能及物理性质保持率都很好。在许多通用的酯类聚合物型增塑剂中属于不挥发型增塑剂。用其增塑的电绝缘材料在 140℃老化 7 天后，物理性质实际上没有改变，增塑效率比偏苯三酸酯同系物中的侧链酯高，但低温脆化温度较低。

4.2.6.12　偏苯三酸二异辛・单异癸酯

商品名称： 增塑剂 DIODTM（plastifier DIODTM）

化学名称： 偏苯三酸二异辛・单异癸酯（diisooctyl monoisodecyl trimellitate）

分子结构：



物化性质： 分子量为 574，是稍具气味的油状液体。主要技术指标参见表 4-80。

表 4-80　偏苯三酸二异辛・单异癸酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
色泽(APHA)	100	折射率	1.4838(23℃)
密度/(g/cm³)	0.978(23℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	9.46(100℃)
闪点(开杯)/℃	249		

用途用法： 耐热、耐挥发、耐久及电绝缘性能好，可用作需要耐热、耐久的聚氯乙烯电线电缆料。此外，还可用作聚甲基丙烯酸甲酯、硝酸纤维素、乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素等树脂的增塑剂。

4.2.7　含氯增塑剂

含氯增塑剂目前最广泛使用的是氯化石蜡，即氯代烷烃，简称氯烃，俗称氯化石蜡，是 C_{10}～C_{30} 的正构烷烃的氯化物。氯化石蜡价格低、电性能优良、具有难燃性，但与聚合物的相容性较差，热稳定性也差，仅用作助增塑剂。由于原料石蜡是一种混合物，因此由其所生成的氯化石蜡的化学结构也是一种非均质的物质。每一种氯化石蜡都含有多种分子量不同的混合物。其性质则是这个产品所含有的各种物质的性质的组合，因而没有固定的分子式和物化性质。所以含氯量

相同的氯化石蜡，各生产厂家的组成并不完全相同，只能以各自工厂的商品牌号来代表。

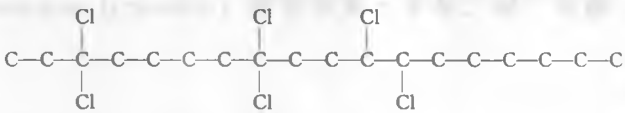
氯化石蜡最早用作润滑油的添加剂和织物的防火、防水处理剂。后来伴随聚氯乙烯工业的发展，开始用作塑料制品的阻燃性助增塑剂。它与聚氯乙烯的相容性有限，只能与其他主增塑剂掺混使用。随着氯化石蜡分子中的含氯量的增加，与聚氯乙烯的相容性也稍有增大。高分子量的氯代烷烃常用作橡胶和其他聚合物的阻燃剂，但对热、光稳定性不好，在使用时常在产品中加一些环氧化合物或酚类稳定剂，使其对光和热的稳定性有所改善。氯化石蜡有耐低温的特性，当用作润滑剂的添加剂时，可以在低温下使润滑油保持适用的黏度。

4.2.7.1 氯化石蜡 40

商品名称：氯化石蜡 40（chloroparaffin-40）

化学名称：氯代烷烃 40（chlorowax-40，chlorinated paraffin-40）

分子结构：



CAS 登录号：[106232-86-4]

物化性质：分子量约为 560，含氯量约 40%，为浅琥珀色透明黏稠液体，不燃，挥发度低，溶于酮、酯、脂肪烃、芳香烃和氯代烃。能与许多天然树脂、合成树脂、蜡、氯化橡胶和增塑剂相容。经过稳定的氯化石蜡 40 在常温和高温时不腐败变质。

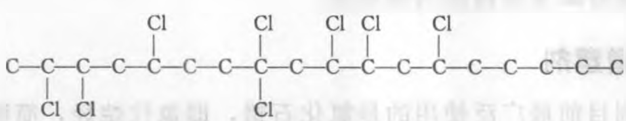
用途用法：可作为橡胶、乙烯基树脂的助增塑剂，能增强产品的阻燃性，用于军用帐篷、防水布、雨帽、雨鞋、雨靴、黏合剂、涂料、金属冷加工润滑剂、冷却液、石油添加剂、水果防护乳剂以及木材纸张浸渍提高阻燃性，增强丁腈橡胶与氯丁橡胶间硫化后的黏结强度。

4.2.7.2 氯化石蜡 52

商品名称：氯化石蜡 52（chloroparaffin-52）

化学名称：氯代烷烃 52（chlorowax-52，chlorinated paraffin-52）

分子结构：



CAS 登录号：[106232-86-4]

物化性质：分子量为 530（平均），是浅黄色清亮黏稠液体，无味，不燃，无毒，不溶于水，微溶于醇，易溶于苯、醚。与乙烯基树脂相容性好。相对密度 1.225～1.235（25℃）；黏度 $(12\sim16)\times10^{-3}$ Pa·s（25℃）；折射率 1.505～1.515（25℃）；凝固点<－30℃；热分解温度 140℃。制备方法有热氯化法和光

氯化法。

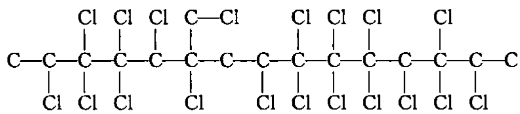
用途用法： 可作为阻燃剂广泛应用于电缆料、地板、压延板材、软管等制品中。

4.2.7.3 氯化石蜡 70

商品名称： 氯化石蜡 70（chloroparaffin-70）

化学名称： 氯代烷烃 70（chlorowax-70，chlorinated paraffin-70）

分子结构：



CAS 登录号：［106232-86-4］

物化性质： 分子量为 840.5，是一种黄色到琥珀色固体。外观和硬度同松香一样，是长脂肪链、含氯量约为 70%的物质。能溶于大多数有机溶剂。与含氯的聚合物相容，不燃。室温时稳定，化学稳定性好，不腐蚀。常温下不和水、氧化剂、稀碱反应。长期暴露于 130℃时变成黑色，相对密度（25℃）1.6～1.7；折射率（95～120℃）1.540～1.580；软化点 95～105℃。制备方法可采用溶剂法、水相悬浮法、溶剂-光氯化法等多种方法。

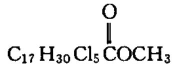
用途用法： 可作为橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、ABS 树脂、热塑性树脂的阻燃剂；纺织物的防火、防水涂料；油墨及耐压润滑油的添加剂；船舶、车辆、建筑物耐燃性涂料的载色剂，用以弥补无机难燃物质涂膜脆弱、黏着力差的缺点；用作地板漆的载色剂，可提高黏着力以及耐磨、耐酸碱的性能；用作醇类贮罐内壁防酸、防碱涂料；用质量分数 80%的醇酸树脂与质量分数 20%的氯化石蜡 70，用作彩饰搪瓷的涂料；在印刷工业中，在油墨配料的树脂中加入一定量的氯化石蜡 70，可提高油墨的光泽性；此外，还可作为耐酸碱、肥皂包装纸的添加剂。将本品配入 25%～27%三氯化锑，可用于制造防水、防火用具，耐火材料，难燃橡胶和难燃纸。

4.2.7.4 五氯硬脂酸甲酯

商品名称： 增塑剂 MPCS（plastifier MPCS）

化学名称： 五氯硬脂酸甲酯（Methyl pentachlorostearate）

分子结构：



（大部分 Cl 在第 2 个碳上）

物化性质： 分子量为 470.5，是有特殊臭味的淡黄色油状黏稠液体。相对密度 1.17～1.19（20℃）；折射率 1.49（20℃）；黏度（30～50）$\times 10^{-3}$ Pa·s（80℃）；闪点 164℃；凝固点 −39℃；着火点 252℃。溶于氯代脂肪烃和芳香烃、醇、酯、酮，不溶于水；与丁腈橡胶、醇酸树脂、乙基纤维素、氯丁橡胶、聚乙

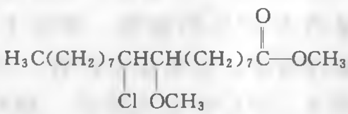
酸乙烯酯、聚苯乙烯相容；与聚氯乙烯部分相容；与醋酸纤维素、硝基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛不相容。制备方法是通过脂肪酸、甲醇、硫酸进行酯化后再经中和、加氢、真空蒸馏、氯化、醇解、真空喷雾脱酸、调和等一系列步骤而成。

用途用法：力学性能、电性能、耐油性及耐水性、低温柔软性等性能较好，不易燃。与主增塑剂并用时，增塑效率更好。被增塑的产品在室温时的柔软性与磷酸三甲酚酯相同，但低温柔软性优于磷酸三甲酚酯。用其生产的电线绝缘外皮、鞋底、片材的拉伸强度、延伸性和屈挠性都较好，挤出电线可以较长久地防热老化、水浸泡老化、油浸泡老化、煤油浸泡老化以及防止高温时原料迁移，但稳定性较差，须加入环氧增塑剂加以调节。该产品较臭，影响其用途。

4.2.7.5 氯化甲氧基化油酸甲酯

化学名称：氯化甲氧基化油酸甲酯（chloromethoxy of methyl oleate）

分子结构：



物化性质：分子量为 362.5，是淡黄色油状液体，有臭味，相对密度 0.980～0.988（20℃）。制备方法是先将油酸与甲醇酯化生成油酸甲酯，而后将油酸甲酯与甲醇和氯气进行氯化-甲氧基化反应得到氯化甲氧基化油酸甲酯。

用途用法：可用作聚氯乙烯助增塑剂，低温性能较好，与苯二甲酸酯类并用，可以提高制品的耐寒性，适用于生产薄膜等制品，因其有臭味，不宜在与生活有关的制品中应用。

4.2.7.6 氯代联苯

化学名称：氯代联苯（chlorinated biphenyl，aroclor）

分子结构：其有多种异构体，组成比较复杂。

物化性质：氯代联苯因每种异构体含氯量不同，所以物质的状态也有很大的差异。有的呈油状液体、细粉状白色晶体，也有的呈硬的透明树脂状。液体状态的色浅，呈硬树脂状的色较黄，也有的呈浅黑色。这些增塑剂有持久的热塑性，挥发度低，不腐蚀金属，不氧化，不被水或碱水解。纯树脂状的氯代联苯和液态密度大的氯代联苯不能燃烧，能溶于很多有机溶剂、稀释剂和油、氯代烷烃，但不溶于水、乙醇和甘油。硬质状的树脂不溶和微溶于低碳醇。

用途用法：用作橡胶增塑剂的氯代联苯品种很多，用于天然橡胶和合成橡胶的有 1221 型、1232 型、1242 型，1248 型、1254 型、1268 型、2565 型、4465 型等，可用于氯化橡胶的有 1254 型、5460 型，可用作橡胶涂料的有 1262 型。氯代联苯可使橡胶制品具有良好的阻燃性、电性能等性质。

4.2.7.7 氯化萘

化学名称：氯化萘（chlorinated naphthalene）

分子结构：氯化萘有多种异构体，其为多种异构体的混合体。

物化性质：为无色稀薄、中性油状液体，有臭味。溶于四氯化碳、苯、大多数有机溶剂和油，但不溶于碱性溶液。

用途用法：能溶解多种染料、橡胶、矿物油、植物油、树脂、涂料、蜡，不腐蚀金属，耐碱和非氧化性质的酸，电强度高，其中有些氯化萘可以用作增塑剂。

4.2.7.8 氯代烷基磺酸苯酯与氯化石蜡的混合物

商品名称：氯代石油酯（mixed of chloroalkyl phenyl sulfonate with chloroparaffin）

物化性质：浅黄色透明油状液体，溶于大多数有机溶剂及烃类。氯含量25%；相对密度（80℃）1.10～1.13；黏度（30℃）80～115mPa·s；酸值<0.2mg KOH/g；挥发度（125℃×3h）<0.2%。制备方法是在光照下将氯气与二氧化硫通入 C_{12}～C_{18}烷烃中进行氯化磺酰化反应。转化率达 50%时停止通入二氧化硫，继续通入氯气氯化。然后在氢氧化钠存在下将生成的氯磺酸与苯酚进行酯化，得氯代烷基磺酸苯酯与氯化石蜡粗品混合物。水洗、脱水、精制、压滤得成品。

用途用法：价格低，力学性能较好，耐寒耐老化性能较差，可与邻苯二甲酸酯共用生产鞋底和质量要求不高的薄膜及片材，用量可达 10～20 质量份。可作为聚氯乙烯助增塑剂。

4.2.7.9 其他氯化石蜡-Unichlor 系列

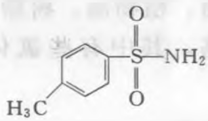
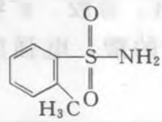
用途用法：Unichlor 系列化合物是 Neville 公司生产的氯化烷烃。其几乎能与大多数的树脂、橡胶、蜡、干性油相容。除低碳醇和甘油外，能与大多数有机溶剂溶解。用 Unichlor 作为弹性体的改良剂可以增加这些物质的阻燃性，在生料中若加入少量锑盐更可增加 Unichlor 的阻燃性能。Unichlor 在橡胶制品中除起到阻燃作用外，还能起到增塑剂和增强剂的作用。Unichlor 还可作为湿润剂使颜料在高填充橡胶中起到分散作用。Unichlor 因为化学稳定性好、闪点高，是一种很好的难燃增塑剂，尤其适用在塑性持久的橡胶中使用。

4.2.8 烷基磺酸酯

磺酰胺类化合物是脂肪族碳链上的氢或芳香核上的氢被磺酰氨基—SO_2NH_2取代的化合物。前者称为脂肪族磺酰胺 $RCH_2SO_2NH_2$，后者称为芳香族磺酰胺 $C_6H_5SO_2NH_2$。磺酰氨基上的氢可以被各种烃基取代，所以由此又衍生出许多取代的磺酰胺—$SO_2NR_1R_2$。其中的 R_1、R_2 可以相同，可以不相同；可以是烷基，也可以是芳基。磺酰类化合物由于挥发度低，与许多树脂的相容性好，很适合许多聚合物和树脂在高温下加工过程中的增塑，这类增塑剂相容性较好，可作主增塑剂用。若与邻苯二甲酸酯类主增塑剂并用则效果更好。它的力学性能、电性能、耐候性良好，但耐寒性较差。

4.2.8.1 邻·对甲苯磺酰胺

化学名称： 邻·对甲苯磺酰胺（*a*,*p*-toluene sulfonamide，santicizer 9）

分子结构：  和  的混合物

CAS 登录号：［70-55-3］，［88-19-7］

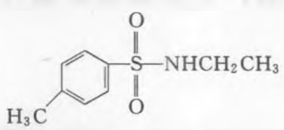
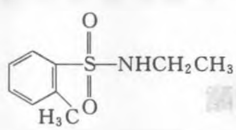
物化性质： 分子量为 171，是白色或淡黄色微粒。溶于大多数有机溶剂、热的亚麻籽油、桐油和蓖麻油，微溶于煤焦油，但几乎不溶于石油烃。在等量水和浓氨水的混合液中溶解度为 5%。微溶丁二氯乙烯和苯。与乙酸丁酸纤维素、乙基纤维素、硝基纤维素、聚乙酸乙烯酯、虫胶、尿素-甲醛树脂和植物油相容。制备方法是首先将甲苯与氯磺酸磺化得邻、对甲苯磺酰氯，而后与氨水进行氨化得混合的邻、对甲苯磺酰胺，最后将混合的粗品用活性炭脱水、碱溶、酸析、结晶、离心、干燥得成品。

用途用法： 为热固性塑料的优良固体增塑剂，适用于酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂和聚酰胺树脂等的增塑。少量配合即可改善加工性能，使其固化均匀。在热固性树脂中加入 2%～5% 可改善模塑温度时的流动性和使填料湿润。在酚醛树脂中使用可以制造制动带、涂料和改善建筑板配方的流动性。在三聚氰胺涂料、层压树脂中使用可以增强溶液的稳定性、相容性，烘烤和熟化时的流出性，并可增强冲击强度和耐磨性，在脲醛模塑料配方中起到硬化剂、助流剂的作用。在塑料与不易溶解的烃类溶剂中起到溶剂和溶胀剂的作用。用作虫胶的增塑剂时，可增大配方的硬度，比邻、对甲苯乙基磺酰胺好。

安全事项： 毒性较低，美国 FDA 允许用于与食品接触的包装材料的黏合剂中。

4.2.8.2 N-乙基邻·对甲苯磺酰胺

化学名称： *N*-乙基邻·对甲苯磺酰胺（*N*-ethyl-*o*,*p*-toluene sulfonamide，santicizer 8）

分子结构：  和  的混合物

CAS 登录号：［1077-56-1］，［80-37-7］，［8047-99-2］

物化性质： 分子量为 199，是浅琥珀色黏稠液体。贮存期间部分结晶，微有味。与大多数有机溶剂混溶，溶于蓖麻油，微溶于桐油、石油烃和水，不溶于亚麻油。与乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙基纤维素、聚乙酸乙烯酯、蛋白质和虫胶相容。

用途用法： 常用作醋酸纤维素增塑剂。醋酸纤维素被增塑后制成的薄膜和片材光亮度、拉伸强度、伸长率和柔软性均改善。硝酸纤维素被溶解或被增塑后加工性能好，光亮度高，漆膜柔韧，耐湿气，黏合力好，对增塑的制品的耐污染有

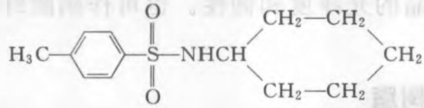
较好的功效。

安全事项： 毒性较低，美国 FDA 允许用于食品包装材料的黏合剂。

4.2.8.3　*N*-环己基对甲苯磺酰胺

化学名称： *N*-环己基对甲苯磺酰胺（*n*-cyclohexyl-*p*-toluene sulfonamide）

分子结构：



物化性质： 分子量为 253，是黄褐色水不溶性结晶固体，对光和热（到 150℃）稳定。溶于醇、酯、酮、芳烃和植物油，微溶于脂肪烃，不溶于水。毒性低，与乙烯基树脂、纤维素等许多树脂相容。

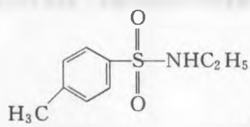
用途用法： 可用作特制的结晶性涂饰剂和硝酸纤维素热封漆的增塑剂。与硝酸纤维素的相容性较好，能使醋酸纤维素漆得到明显的软化点。而与邻苯二甲酸二丁酯并用时可提高其柔软性。在醋酸纤维素中的保留率虽然较低，但却能增大其耐湿性。在乙基纤维素中的保留率较低，但却可使之有较好的柔软性、硬度和光稳定性。本品常用作纸张、纺织品的涂料和黏合剂。贝壳树脂、虫胶被其增塑后柔软性很好。

安全事项： 毒性低，美国 FDA 允许用作食品包装材料的黏合剂。

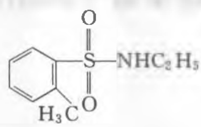
4.2.8.4　邻·对甲苯乙基磺酰胺

化学名称： 邻·对甲苯乙基磺酰胺［*a*,*p*-toluene ethyl sulfonamide（mixed）］

分子结构：



和



的混合物

物化性质： 分子量为 199，是浅琥珀色液体。相对密度（25℃）1.188；折射率（25℃）1.540；熔点 18℃；酸度 0.1%；游离胺 9%～13%；蒸发速度 $0.0002659(g/m^2)/(100℃\cdot h)$；水中溶解度（23℃）0.13%。

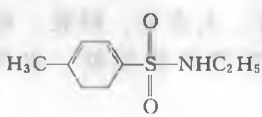
用途用法： 用作乙烯基树脂、乙烯基缩乙醛和聚苯乙烯的增塑剂。与醋酸纤维素的相容性很好。其增塑制品的光泽度及鲜艳度为任何增塑剂所不及，而且可塑性很好。与硝酸纤维可以 1∶1 相容，但光稳定性不甚理想。也可增塑蛋白质和虫胶，其制品很柔软。

安全事项： 毒性较低。

4.2.8.5　*N*-乙基对甲苯磺酰胺

化学名称： *N*-乙基对甲苯磺酰胺（*N*-ethylp-toluene sulfonamide，santicizer 3）

分子结构：



物化性质：分子量为 199，是白色固体，微有味。相对密度（65℃）1.171；折射率（65℃）1.522；熔点 18℃；酸度（以 H_2SO_4 计）<0.1%；水中溶解度（34℃）0.6%。

用途用法：与乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素的相容性都不好，不宜在户外高于 80℃的环境下使用。与醋酸纤维素的相容性也不太好，但改善相容性后可提高制品的光泽度和韧性。也可作硝酸纤维素耐醇性喷射油墨的增塑剂。

4.2.8.6 磺酰胺-甲醛树脂

化学名称：磺酰胺-甲醛树脂（sulfonamide-formaldehyde resin，arrl sulfonamide-formaldehyde resin）

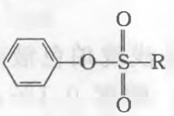
用途用法：Santolite 系列能与硝酸纤维素和醋酸纤维素以任何比例相容。Santolite 可以与聚乙酸乙烯酯、植物油相容。用作增塑剂时须与其他增塑剂配合，否则，Santolite 不能用作增塑剂。混合的 Santolite 与其他液体增塑剂并用时能产生很好的柔软性。乙基纤维素被其增塑后的柔软性与韧性都很好。

Santolite MS 是由甲醛与芳香族磺酰胺缩合而成的物质。颜色极浅，光泽度好，不能在大气中暴露。Santolite MHP 可用于生产特种漆、织物涂层和模塑料。Santolite K 能与纤维素酯和纤维素醚相容，对光的稳定性比其他的 Santolite 都好。能提高纤维素酯的耐渗湿性能。

4.2.8.7 烷基磺酰苯酯

化学名称：烷基磺酰苯酯（phenyl alkylsufonate，alkyl sulfonic ester of phenol）

分子结构：



（$R=C_{12}H_{25}\sim C_{18}H_{37}$）

CAS 登录号：[8064-78-8]

物化性质：分子量为 390，是淡黄色透明油状液体。溶于大多数有机溶剂，不溶于水。烷基磺酸苯酯与许多聚合物相容。增塑效率高，凝胶能力强，挥发度低、耐皂化、耐水、耐溶剂抽出、耐候性及光稳定好。制备方法是首先制备烷烃磺酰氨基磺酰氯，然后烷基磺酸氯与苯酚酯化而得。

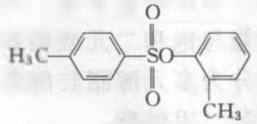
用途用法：可作为聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、橡胶及硝酸纤维素的增塑剂。因与氰酸酯不起反应，也可用于冲洗聚氨酯的生产加工设备。石油酯常与 DOP 等并用制造农用薄膜、工业用膜、建筑和食品包装膜、一次性包装袋、游泳池衬膜，以及建材、管道、板材、人造革、鞋底、电缆料及各种塑料制品，并能改善这些制品的性能，延长它们的使用期。也作硬化的胶黏剂及密封剂的再生。

安全事项：毒性较低。

4.2.8.8 对甲苯磺酸邻甲酚酯

化学名称：对甲苯磺酸邻甲酚酯（*o*-cresyl-*p*-toluene sulfonate，santicizer 10）

分子结构：



物化性质：分子量为 262，是白色结晶。熔融时几乎呈无色液体，对热稳定、耐水解。相对密度（15℃）1.207；熔点 51℃；折射率（25℃）1.558；酸度（以 HAc 计）<0.03%；闪点 182℃；水中溶解度 0.0008%。

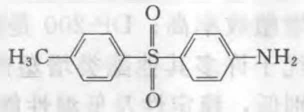
用途用法：用作酚醛树脂、乙烯基树脂、聚苯乙烯的增塑剂。与硝酸纤维素的相容性较好，与醋酸纤维素的相容性较差，可使纤维素漆膜光泽度好、硬度好，耐湿气。

安全事项：毒性较低，美国 FDA 允许用于与食品接触的包装材料的黏合剂中。

4.2.8.9 甲基对甲苯磺酰苯胺

化学名称：甲基对甲苯磺酰苯胺（methyl *p*-toluene sulphanilide，*p*-toluene sulfanilic acid）

分子结构：



用途用法：固体，熔点 103℃。溶于许多有机溶剂，与醋酸纤维素相容性较好，生成的膜稍有发脆。

4.2.8.10 N-对甲苯磺酰乙醇胺

化学名称：*N*-对甲苯磺酰乙醇胺（*p*-toluene sulphonyl ethanolamine）

用途用法：适用于共聚酯、酚醛树脂等，能改进导电性能，增强抗疲劳性，降低熔体流动性，但不影响冲击硬度，不生雾。

4.2.9 多元醇酯

多元醇酯（polyolester）是由脂肪族羧酸或芳香族羧酸与两个或两个以上的羟基脂肪醇（多元醇）生成的酯。羧酸有脂肪族羧酸、芳香族苯甲羧酸及邻苯二甲酸。多元醇有乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、甘油、季戊四醇、蔗糖和山梨糖醇等。

多元醇增塑剂与聚氯乙烯相容性较差，只能作助增塑剂使用。多元醇分子中的碳链越长，醚键重复得越多，则越能降低与聚氯乙烯树脂的相容性，同时对水

的敏感性也越高。

多元醇酯的低温性能、耐热、耐老化、耐污染、耐抽出及电性能都较好，其中双季戊四醇酯最适宜作耐热和耐高温电缆、电绝缘材料的增塑剂。而较高分子量的多元醇苯甲酸酯或邻苯二甲酸酯则对耐污染有较好的效果。

多元醇脂肪酸酯毒性较小，有的甚至无毒，可用于食品包装材料。二元醇和缩乙二醇的脂肪酸酯的增塑性能与饱和二元酸酯相似，都有较好的耐寒性。

多元醇酯按其分子结构可分为多元醇脂肪酸酯、多元醇苯甲酸酯、甘油脂肪酸酯、季戊四醇酯、多元醇邻苯二甲酸酯。

制备方法是首先由二元醇、多元醇或多缩二元醇与脂肪酸或苯甲酸、邻苯二甲酸在带水剂和催化剂存在下进行酯化反应。酯化完毕后，再将粗酯用碱中和，水洗，减压脱醇，蒸馏而得。

4.2.9.1 乙二醇椰子油脂肪酸酯

化学名称： 乙二醇椰子油脂肪酸酯（glycol ester of coconut oil fatty acids）

物化性质： 有四种乙二醇椰子油脂肪酸酯，商品名称分别是 SC、DP-100、DP-200、DP-317。其相对密度 0.948～0.985（25℃）；折射率 1.4485～1.4560；黏度（10～25）×10^{-3}Pa·s（25℃）；闪点 199～235℃。与大多数合成橡胶、树脂、纤维素相容。

用途用法： SC 可改进乙烯基树脂、丙烯腈树脂和氯丁橡胶制品的柔软性，提高增塑效率，可增加薄膜、垂帘、家具、纺织涂布的手感，还可用于高温时的压延和压花操作；DP-100 特别适用于聚氯乙烯及其共聚物，用其增塑的制品耐水、耐抽出、低温性能好、增塑效率高；DP-200 是聚氯乙烯的主增塑剂，增塑效率、低温柔软性和挥发性优于许多其他酯类增塑剂；DP-317 是聚氯乙烯及其共聚物的增塑剂，挥发度特别低，稳定性及低温性能好。

4.2.9.2 二乙二醇二壬酸酯

商品名称： Plastolein 9055

化学名称： 二乙二醇二壬酸酯（diethylene glycol dipelargonate）

分子结构：

$$H_3C(CH_2)_7—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_2CH_2OCH_2CH_2O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—(CH_2)_7CH_3$$

CAS 登录号：［106-01-4］

物化性质： 分子量为 386，是浅色、高沸点、低黏度的稍具气味的稳定液体。能与聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、硝基纤维素、乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶等多种合成树脂和橡胶相容。其相对密度 0.966（20℃）；折射率 1.444（25℃）；黏度 69×10^{-3}Pa·s（30℃）；闪点 210℃。制备方法是由二乙二醇与正壬酸酯化而得。

用途用法： 为合成橡胶、纤维素、氯乙烯聚合物的助增塑剂。用作硝基橡胶和丁苯橡胶的主增塑剂时，低温性能和耐水性能好。用其增塑的氯乙烯树脂薄

膜、服装、帷幕、窗帘、被罩、织物涂布，手感和悬挂性好。

4.2.9.3　二乙二醇单月桂酸酯

商品名称： Pegosperse 100ML

化学名称： 二乙二醇单月桂酸酯（diethylene glycol monolaurate）

分子结构：

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2OOCC_{11}H_{23} \\ | \\ O \\ | \\ CH_2CH_2OH \end{array}$$

物化性质： 浅黄色液体，在水中不分散。

用途用法： 用作树脂、橡胶的增塑剂和软化剂。能改善硝酸纤维素、涂料、清漆漆膜的光泽，增强颜料的湿润性和分散性。还可用作复写纸油溶性颜料的溶剂。也可作为颜料的研磨助剂，在有机溶剂中是湿颜料如炭黑、氧化铁研磨的有效助剂，用量为颜料质量分数的 1%。

4.2.9.4　二乙二醇硬脂酸酯

商品名称： Pegosperse 100S

化学名称： 二乙二醇硬脂酸酯（diethylene glycol stearate）

分子结构：

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2OOCC_{17}H_{35} \\ | \\ O \\ | \\ CH_2CH_2OOCC_{17}H_{35} \end{array}$$

物化性质： 分子量为 638，是白色固体，市场上供应的多为颗粒状。其相对密度 0.96（25℃）；熔点 51～56℃；皂化值 166～175mg KOH/g；碘值 5～7g I_2/100g。

用途用法： 可作为纸和纸板的增塑剂，使纸张柔软。可作为润滑剂，用于镍合金的压延、冲压成型及橡胶、塑料密封圈的快速切割。还可用作可吸湿粉的表面保护层，化妆品的分散剂及增稠剂等。

4.2.9.5　乙二醇单甲醚硬脂酸酯

化学名称： 乙二醇单甲醚硬脂酸酯（ethylene glycol monomethyl ether stearate）

分子式： $C_{17}H_{35}COOCH_2CH_2OCH_3$

物化性质： 分子量为 342，是油状白色至浅黄色微具油脂味液体，不溶于水，挥发度低。其相对密度 0.886（25℃）；折射率 1.0；皂化值约 175mg KOH/g；凝固点约 22℃；酸度（以硬脂酸计）<2%。

用途用法： 是合成橡胶的优良增塑剂，可使合成橡胶产生良好的加工性能。

4.2.9.6　乙二醇单丁醚硬脂酸酯

化学名称： 乙二醇单丁醚硬脂酸酯（ethylene glycol monobutyl ether stea-

rate)

分子式： $C_{17}H_{35}COOCH_2CH_2OC_4H_9$

物化性质： 分子量为 384，其相对密度 0.878（20℃），折射率 1.446（25℃）；皂化值约 148mg KOH/g；凝固点 12～14℃；酸度（以硬脂酸计）<2%。

用途用法： 是合成橡胶的优良增塑剂，可使合成橡胶产生优良的耐高温性能。

4.2.9.7 乙二醇单甲醚油酸酯

化学名称： 乙二醇单甲醚油酸酯（ethylene glycol monomethyl ether oleate）

分子式： $C_8H_{17}CH{=}CH(CH_2)_7COOC_2H_4OCH_3$

物化性质： 分子量为 340，是黄色有味的液体，不溶于水。其相对密度 0.966（20℃）；折射率 1.455（25℃）；皂化值 162～168mg KOH/g；凝固点 −60℃；酸度（以 HAC 计）<0.3%。

用途用法： 是合成橡胶的优良助增塑剂，与其他增塑剂共用可使被增塑的制品产生良好的耐久性和低温柔软性。

4.2.9.8 乙二醇单丁醚油酸酯

化学名称： 乙二醇单丁醚油酸酯（ethylene glycol monobutyl ether oleate）

分子式： $C_8H_{17}CH{=}CH(CH_2)_7COOC_2H_4OC_4H_9$

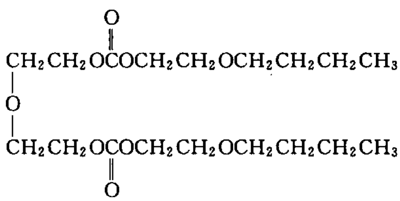
物化性质： 分子量为 382，是黄色有味的液体，不溶于水。其相对密度 0.979（20℃）；皂化值 140～148mg KOH/g；凝固点 −45℃；酸度（以 HAC 计）2%～3%。

用途用法： 是合成橡胶的优良辅增塑剂，与其他增塑剂共用可使被增塑的制品产生良好的耐久性和低温柔软性。

4.2.9.9 丁氧基乙基二乙二醇碳酸酯

化学名称： 丁氧基乙基二乙二醇碳酸酯（butoxyethyl diglycol carbonate）

分子结构：



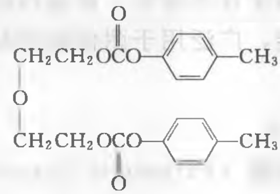
物化性质： 分子量为 394，是无色无味液体。其相对密度 1.078（20℃）；折射率 1.4476（20℃）；皂化值 98～108mg KOH/g；闪点（开杯）193℃；着火点 210℃。

用途用法： 合成橡胶和乙烯基树脂的增塑剂，挥发度低，增塑效率高，不溶于水，对水解稳定，能溶于许多有机溶剂，易溶于乙二醇，不溶于矿物油，与许多树脂和塑料相容。

4.2.9.10 二乙二醇双(甲酚基碳酸酯)

化学名称： 二乙二醇双(甲酚基碳酸酯)(diethylene glycol biseresyl carbonate，cresyl diglycol carbonate)

分子结构：



物化性质： 分子量为 374，是浅黄色液体，有轻微的甲醛气味，溶于丙酮、苯、二硫化碳、四氯化碳、氯仿乙酸乙酯、乙醚和甲醇。

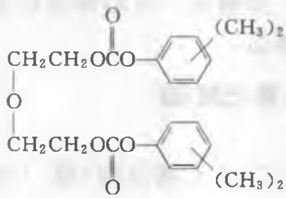
用途用法： 是许多合成橡胶、合成树脂的优良增塑剂。

4.2.9.11 乙二醇双(二甲基苯基碳酸酯)

商品名称： KP-505

化学名称： 乙二醇双(二甲基苯基碳酸酯)[diethylene glycol bis(dimethyl phenyl carbonate)]

分子结构：



物化性质： 分子量为 402，稍具芳香味，其相对密度 1.083 (20℃)；折射率 1.546 (25℃)；闪点约 213℃；酸度（以 HAC 计）0.03%；着火点 239℃；黏度 155mPa·s (20℃)。

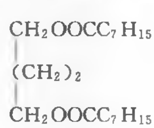
用途用法： 用作合成橡胶和树脂的增塑剂。耐迁移、耐水抽出、耐水解、耐热稳定性、阻燃性和电性能好，不溶于水，溶于大多数有机溶剂。微溶于甘油、乙二醇、胺、甲醇和低碳醇。与硝基纤维素、聚苯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、乙基纤维素及合成橡胶相容。与醋酸纤维素部分相容。与助增塑剂共用时，可以增进乙烯基树脂膜的手感、下垂感和改善气味。

4.2.9.12 丁二醇二辛酸酯

商品名称： Rucoflex BD-8

化学名称： 丁二醇二辛酸酯 (butanediol dicaprylate)

分子结构：



物化性质：分子量为342，是有轻微气味的透明液体，其相对密度0.926～0.932（20℃）；折射率1.4422（23℃）；皂化值约323mg KOH/g；凝固点约10.5℃；酸度（以辛酸计）<0.3%；黏度19mPa·s（23℃）。除去水溶性的聚合物外，可与许多合成树脂、天然树脂及橡胶相容。

用途用法：是合成橡胶的优良增塑剂，低温性能好，可增加挤出速度并使表面光滑，同时可改进老化性能，广泛用于耐低温制品。

4.2.9.13 丁二醇二辛酸酯

商品名称：Rucoflex BD-9

化学名称：丁二醇二辛酸酯（butanediol dicaprylate）

分子结构：

$$\begin{array}{l} CH_2OOCC_8H_{17} \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CH_2OOCC_8H_{17} \end{array}$$

物化性质：分子量为370，有轻微气味的透明液体，相对密度0.923～0.929（20℃）；折射率1.4440（23℃）；凝固点约12.5℃；酸度（以壬酸计）<0.3%；黏度19mPa·s（23℃）。除去水溶性的聚合物外，可与许多合成树脂、天然树脂及橡胶相容。

用途用法：低温性能好，耐抽出；可增加挤出速度和使表面光滑，可改进制品老化性质；广泛用于低温制品。

4.2.9.14 三乙二醇二(2-乙基己酸)酯

商品名称：Flexol 3GO

化学名称：三乙二醇二(2-乙基己酸)酯（triethylene glycol di-2-ethyl-hexoate）

分子结构：

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH_2CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2CH_3 \\ H_3C(CH_2)_3CH-\underset{\|}{C}OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O\underset{\|}{C}-CH(CH_2)_3CH_3 \\ O \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

物化性质：分子量为402，是有轻微气味、不溶于水的液体，溶于漆用溶剂，不溶于矿物油，耐紫外线，其相对密度0.9679（20℃）；折射率1.4401（20℃）；闪点（开杯）207℃；凝固点55℃；酸度（以HAC计）<0.07%；黏度16.1mPa·s（20℃）。

用途用法：用作合成橡胶、聚乙烯醇缩丁醛的特殊增塑剂，挥发性低、低温性能好，可用于涂布、黏结剂及密封材料。用作含蓖麻油的聚乙烯醇缩丁醛的布基涂料时，能改善寒冬或低温环境下的柔顺性。也可用于硝基纤维素以及要求在低温条件下有较好屈挠性的制品。

4.2.9.15 三乙二醇二癸酸酯

商品名称：Hatcol 7-22

化学名称： 三乙二醇二癸酸酯（triethylene glycol dicaprate）

分子结构：

$$\begin{array}{l} CH_2OCH_2CH_2OOCC_9H_{19} \\ | \\ CH_2OCH_2CH_2OOCC_9H_{19} \end{array}$$

物化性质： 分子式为 $C_{26}H_{50}O_6$，分子量为 458，是有轻微气味的淡黄色液体，其相对密度 0.968～0.974（25℃）；折射率 1.445（25℃）；闪点 210℃；着火点 224℃；酸度（以 HAC 计）0.1%；黏度 15×10^{-3}Pa·s（20℃）。

用途用法： 溶于大多数有机溶剂，与许多合成橡胶、天然橡胶、合成树脂相容，可作为橡胶的增塑剂。

4.2.9.16 三乙二醇二壬酸酯

商品名称： Rucoflex TG-9

化学名称： 三乙二醇二壬酸酯（triethylene glycol dipelargonate）

分子结构：

$$\begin{array}{l} CH_2OCH_2CH_2OOCC_8H_{17} \\ | \\ CH_2OCH_2CH_2OOCC_8H_{17} \end{array}$$

物化性质： 分子量为 430，是有轻微气味的淡黄色液体，耐久性好，挥发度低，溶于大多数有机溶剂，能与大多数天然及合成树脂相容。其相对密度 0.961～0.967（20℃）；折射率 1.447（23℃）；皂化值约 258mg KOH/g；凝固点 1～4℃；酸度（以壬酸计）0.3%。

用途用法： 可作为天然橡胶和合成橡胶的耐寒增塑剂，用以生产耐寒制品。用作橡胶的增塑剂时，对橡胶的硫化无影响。与氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、硝酸纤维素、乙基纤维素等树脂相容，耐寒性好。

4.2.9.17 三乙二醇辛酸·癸酸酯

商品名称： Rucoflex TG-85

化学名称： 三乙二醇辛酸·癸酸酯（triethylene glycol caprylate-caprate）

分子结构：

$$\begin{array}{l} CH_2OCH_2CH_2OOCC_9H_{19} \\ | \\ CH_2OCH_2CH_2OOCC_9H_{19} \end{array}$$

物化性质： 分子量为 430，是有特殊气味的透明液体。其相对密度 0.966（20℃）；折射率 1.4455（25℃）；黏度 16×10^{-3} Pa·s（23℃）；闪点 204～213℃，色泽（APHA）<100。其热稳定，黏度低，低温性能好。溶于大多数有机溶剂，与大多数合成树脂、天然树脂及橡胶相容，但与水溶性聚合物不相容。

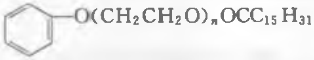
用途用法： 其平均分子量较高，但密度和挥发度都低，是橡胶中质量较好的低温增塑剂，可使其增塑的制品易于加工，表面不发黏。

4.2.9.18 苯基聚乙二醇棕榈酸酯

商品名称： Pycal 58

化学名称： 苯基聚乙二醇棕榈酸酯（phenyl polyethylene glycol palmitate）

分子结构：



物化性质：分子量约为425，是有轻微气味的流动液体。

用途用法：用作乙酸丁酸纤维素的主增塑剂时，可提高产品的冲击强度，具有良好的尺寸稳定性和光、热稳定性。用作合成橡胶的增塑剂时，产品具有良好的拉伸强度、柔软性和熟化性质。

4.2.9.19 二乙二醇

化学名称：二乙二醇（diethylene glycol）

分子式：$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

CAS登录号：[111-46-6]

物化性质：分子量为106，无色黏稠液体，无臭、有甜味，有吸湿性。能与水、乙醇、丙酮、乙醚、乙二醇相混溶；不溶于水、四氯化碳；可溶解硝酸纤维素、虫胶漆、松香。其相对密度1.184（20℃）；折射率1.4475（25℃）；凝固点约7.8℃；闪点143℃；自燃点228℃。二乙二醇由环氧乙烷与乙二醇制得。

用途用法：用作溶剂、气体脱水剂、萃取剂、保湿剂、柔软剂、纺织物及染料的溶剂，也用作酚醛树脂、蛋白质、橡胶的增塑剂以及需要耐水性好的产品。

安全事项：低毒，长期接触对肾脏有损害。

4.2.9.20 二乙二醇二松香酸酯

商品名称：Flexalyn C

化学名称：二乙二醇二松香酸酯（diethylene glycol diabietate）

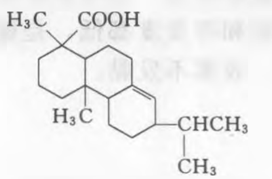
物化性质：分子量为674，是浅色很黏的半固体树脂，对水敏感，折射率高。除某些醇外，能溶于大多数有机溶剂。能与许多成膜物质，如硝酸纤维素、乙基纤维素、多环橡胶、氯化橡胶、胶乳和虫胶相容。其相对密度1.071～1.074（25℃）；折射率1.5361～1.5363（20℃）；闪点（开杯）262℃；着火点（开杯）296℃。

用途用法：用于压敏胶、热敏胶、涂料、纺织品涂层、胶黏剂底料和各种防护涂料。此外，还适用于抛光剂、印刷油墨、不易老化和遇光不变硬的塑料配方。与淀粉、明胶、甲基纤维素等亲水胶体易于乳化混合。

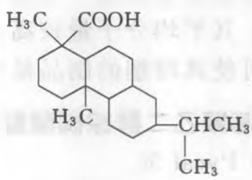
4.2.9.21 氢化松香

化学名称：氢化松香（hydroabietic acid，hydrorosin，disproportionated rosin）

分子结构：



（二氢松香）



（四氢松香）

CAS 登录号：[1446-61-3]

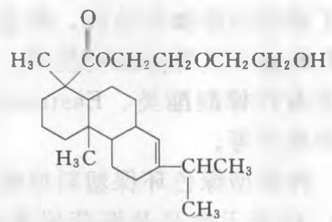
物化性质：微黄色透明玻璃状固体，易溶于乙醇、乙醚、丙酮、二氯乙烷、二硫化碳、松节油、石油醚、汽油等有机溶剂。微溶于热水。其相对密度 1.067 (20℃)；折射率 1.540 (28℃)；闪点约 210℃。

用途用法：加入用作胶黏剂的胶黏树脂和橡胶中，作为增加胶料黏合性能的增塑剂，还适用于油墨、造纸等工业。

4.2.9.22 甘油松香酸酯

化学名称：甘油松香酸酯、丙三醇松香酸酯 (glyceryl abietate)

分子结构：



物化性质：浅黄色片状透明玻璃状固体。溶于乙醇、乙醚、丙酮、二氯乙烷、松节油、石油醚、汽油等有机溶剂，不溶于水。软化点≥85℃。制备方法是松香加热熔融后，加入甘油和催化剂，然后加热酯化，回收甘油，趁热过滤精制得成品。

用途用法：用作橡胶型压敏胶黏剂及热熔型胶黏剂的增塑剂、橡胶的增塑剂以及涂料、造纸、油墨等行业的一些产品。

4.2.9.23 季戊四醇脂肪酸酯

商品名称：Hercoflex 707

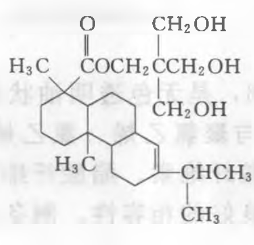
化学名称：季戊四醇脂肪酸酯 (pentaerythritol fatty acid ester)

用途用法：季戊四醇脂肪酸酯是一种高分子量单体型耐久性很好的增塑剂。被其增塑的物质在高温下具有很好的热稳定性、耐久性、伸长保留率以及良好的电性能，很适合用于高温作业下的电线电缆。耐油抽出性能优于低分子量单体型增塑剂，用其配制的增塑糊黏度低，易于加工，长时间贮存或长时间暴露于光和热时，仍有良好的稳定性，更适合在乙烯基塑料中使用。

4.2.9.24 季戊四醇松香酸酯

化学名称：季戊四醇松香酸酯 (pentaerythritol abietate, pentaerythrite abietate)

分子结构：



物化性质：分子式为 $C_{24}H_{48}O_3$，分子量为 384，浅黄色透明玻璃状固体，溶于乙醇、丙酮、松节油等有机溶剂。酸值≤25mg KOH/g；色泽（Pt-Co）≤6；软化点≥85℃。制备方法是将松香加热熔融，加入季戊四醇、催化剂，搅拌加热进行酯化，酯化后趁热过滤、精制得成品。

用途用法：用作橡胶型压敏胶黏剂、热熔型胶黏剂，树脂和橡胶的增塑剂，能增加胶料的胶黏性。也用于造纸、涂料、油墨等工业。

4.2.10 环保型增塑剂

由于邻苯二甲酸酯类增塑剂存在潜在的致癌性，国外很多国家已经严格控制其使用。中国也已经制定了相关的法律和法规，将逐步淘汰邻苯二甲酸酯类在食品包装材料、医疗器具以及儿童玩具等方面的使用。

目前环保型增塑剂主要有柠檬酸酯类、Eastman168 增塑剂、生物降解塑料用增塑剂及环氧大豆油类增塑剂等。

柠檬酸酯类产品作为一种新型绿色环保塑料增塑剂，无毒无味，可替代邻苯二甲酸酯类传统增塑剂，广泛用于食品及医药仪器包装、化妆品、日用品、玩具、军用品等领域，同时也是重要的化工中间体。其中乙酰柠檬酸酯性能更为优越，用途更广，不仅是无毒无味的绿色塑料增塑剂，还可作为聚偏氯乙烯稳定剂、薄膜与金属黏合的改良剂，其黏合物长时间浸泡于水中仍具有很强的黏合力。

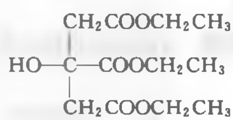
美国、欧盟等发达国家和地区已先后出台规定，允许柠檬酸酯类产品作为儿童玩具、卫生用品、医疗器械、人造革等，以及与人体密切相关且卫生要求较高的产品的塑料助剂之一。我国在 20 世纪 90 年代中期开始研究开发柠檬酸酯。江苏雷蒙化工科技有限公司在国内建成年产 5000t 级柠檬酸酯装置，产品有 40%进入美国、日本、欧洲等地。

4.2.10.1 柠檬酸三乙酯

商品名称：TEC

化学名称：柠檬酸三乙酯（triethyl citrate，2-hydroxyl-1,2,3-propane tricarboxylic acid triethyl ester）

分子结构：



CAS 登录号：[77-93-0]

物化性质：分子量为 276，是无色透明油状液体，稍有气味。溶于水及大多数有机溶剂，难溶于油。与聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩丁酸、聚乙酸乙烯酯、硝酸纤维素、醋酸纤维素、乙基纤维素等许多合成树脂、天然树脂和氯化橡胶有良好的相容性。制备方法是将柠檬酸和乙醇以1∶6

摩尔比在催化剂和带水剂的存在下加热酯化，不断放出反应生成的水。酯化结束后，先常压蒸出过量的乙醇，再减压蒸馏得无色产品。主要技术指标参见表4-81。

表4-81 柠檬酸三乙酯主要技术指标

项　目	指　标	项　目	指　标
酸度(以柠檬酸计)/%	<0.02	倾点/℃	−45.6
沸点(133.3Pa)/℃	127	折射率	1.440(25℃)
色泽(APHA)	10	水中溶解度/(g/100cm³)	6.5(25℃)
密度/(g/cm³)	1.136(25℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	35.2(25℃)
闪点(开杯)/℃	155		

用途用法：是醋酸纤维素、硝酸纤维素、乙基纤维素、纤维素醚及纤维素混合酯的溶剂型增塑剂。硝酸纤维素及醋酸纤维素被增塑后的膜非常柔软。还可作为聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩甲醛等许多乙烯基树脂及达玛树脂、甘油-邻苯二甲酸树脂等天然树脂的增塑剂，塑料的增韧剂。耐光、耐霉菌繁殖性能好，所以特别适宜于作耐油树脂的配方和涂料配方，由于柠檬酸三乙酯耐油，在树脂中不易溶解。

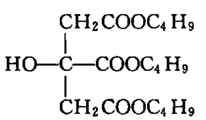
安全事项：柠檬酸三乙酯是毒性很低的一种化合物，无刺激作用，可用作食品包装、医疗器械、儿童玩具及个人卫生用品。美国FDA标准允许用作食品添加剂和塑料包装食品的塑料材料。荷兰也允许用作食品包装材料。

4.2.10.2 柠檬酸三丁酯

商品名称：TBC

化学名称：柠檬酸三丁酯（tributyl citrate，2-hydroxyl-1,2,3-propane tricarboxylic acid tributyl ester）

分子结构：



CAS登录号：[77-94-1]

物化性质：分子量为360，是水白色到浅黄色、稍有气味、高沸点、稳定的液体。挥发度低，耐水解，对光稳定，不溶于水，与甲醇、冰乙酸、丙酮、四氯化碳、蓖麻油、矿物油、亚麻油相溶。与乙烯基树脂、合成橡胶、乙基纤维素、聚苯乙烯、苄基纤维素、硝基纤维素、聚苯乙烯相容，与乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素部分相容。其制备方法是将柠檬酸与丁醇在催化剂存在下进行酯化，酯化生成的水与丁醇形成共沸物被带出。分离出的丁醇重新回流到反应釜内参与酯化反应，蒸出的水达到理论值后，减压蒸去多余醇，粗酯经水洗、中和、蒸馏得成品。主要技术指标参见表4-82。

表 4-82 柠檬酸三丁酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度(以柠檬酸计)/%	<0.02	闪点(开杯)/℃	182
沸点(666.5Pa)/℃	225	酯含量/%	>99
色泽(APHA)	50	折射率	1.4431(25℃)
密度/(g/cm³)	1.042(25℃)	水中溶解度/(g/100cm³)	<0.002(25℃)
倾点/℃	−26.6	黏度/×10⁻³Pa·s	31(25℃)

用途用法：柠檬酸三丁酯无味无毒，增塑效率高、耐水解。挥发度低、不溶于水、光稳定和耐候性好，是用途最广的增塑剂之一，是生产涂料的最好增塑剂之一，用其生产的涂料的漆膜非常耐油和耐动物脂。

由于柠檬酸三丁酯无毒，不助长霉菌生长，有抗菌性，可用于乙烯基薄膜、纸张或锡箔上涂覆涂料的食品包装、饮料管、医院内围墙、解剖学上的修复材料、防护外衣等医疗器械以及无菌氰基丙烯酸酯溶液的配料。

柠檬酸三丁酯黏度低、稳定性好，是聚氯乙烯理想的胶凝剂。既可单独使用，也可与 DBP 或磷酸三甲苯酯配合使用。柠檬酸三丁酯还是蛋白质溶液的消泡剂。在照相器材、化妆品中也有使用。

柠檬酸三丁酯的电绝缘性能不好，功率因数低，击穿电压低，在电气方面使用受限。

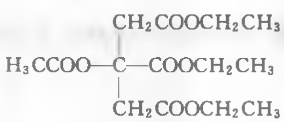
安全事项：比柠檬酸三乙酯毒性还低，只是在高剂量时动物有腹泻现象。

4.2.10.3 乙酰柠檬酸三乙酯

商品名称：ATEC

化学名称：乙酰柠檬酸三乙酯（acetyl triethyl citrate）

分子结构：



CAS 登录号：[77-89-1]

物化性质：分子量为 318，是无色、无味液体。耐光性好、沸点高、挥发度低。溶于大多数有机溶剂，微溶于水。耐抽出、耐水解、迁移性较低，与硝基纤维素、乙基纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯-乙酸乙烯酯、聚乙烯-偏二乙烯、氯化橡胶相容，与醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素部分相容。主要技术指标参见表 4-83。

表 4-83 乙酰柠檬酸三乙酯主要技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
酸度(以柠檬酸计)/%	<0.02	凝固点/℃	−50
沸点(133.3Pa)/℃	132	折射率	1.4380(25℃)
色泽(APHA)	50	水中溶解度/(g/100cm³)	0.72(25℃)
密度/(g/cm³)	1.135(25℃)	黏度/×10⁻³Pa·s	53.7(25℃)
闪点(开杯)/℃	188		

用途用法：是硝酸纤维素、醋酸纤维素、乙基纤维素及其他纤维素醚的溶剂型增塑剂。主要用于乙基纤维素的配方，用其生产的涂料翘曲性小，漆膜耐光性好，耐水抽出，挥发度小。用其增塑的乙酸纤维素可生产降解膜和香烟的过滤嘴。

在聚氯乙烯及氯乙烯共聚物中只能用作助增塑剂。在聚偏二氯乙烯中具有稳定性能，是一种很好的稳定剂。聚硅氧烷被其增塑后，可用于头发定型剂和医用疏水胶黏剂。

乙酰柠檬酸三乙酯对温度很稳定，甚至在沸水中煮沸 6 小时也很难水解。在很高的温度时才逐渐分解。在正常的模塑温度下很稳定，不影响正常的加工操作。

乙酰柠檬酸三乙酯可用作生物降解的纸质疏水胶黏剂配料和无纺制品疏水胶黏剂。

安全事项：毒性很低，对皮肤无刺激作用。

4.2.10.4　柠檬酸三戊酯

化学名称：柠檬酸三戊酯（triamyl citrate）

分子结构：

$$\begin{array}{c} CH_2COOC_5H_{11} \\ | \\ HO-C-COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_2COOC_5H_{11} \end{array}$$

物化性质：分子量为 402，其相对密度 1.013（20℃）；折射率 1.447（25℃）；酯含量>98%；闪点 93℃；酸度（以柠檬酸计）<0.05%。

用途用法：是硝酸纤维素和醋酸纤维素最好的增塑剂，用其生产的硝酸纤维素漆柔软、黏合性好，也是天然树脂的优良溶剂和生产树脂漆的增塑剂。

4.2.10.5　乙酰柠檬酸三(正辛·正癸)酯

化学名称：乙酰柠檬酸三(正辛·正癸)酯［acetyl tri(*n*-octyl-*n*-decyl) citrate］

物化性质：其相对密度 0.9711（20℃）；色泽（APHA）<75；闪点 249℃；黏度（赛波特通用黏度计）42.9/s。

用途用法：是聚氯乙烯薄膜的耐寒增塑剂，挥发性小，耐水性好，电性能优异，是一种防雾性增塑剂。

4.2.10.6　双柠檬酸酯

化学名称：双柠檬酸酯（biscitrates）

物化性质：接近无色或淡黄色的液体。用作聚氯乙烯增塑剂，加工性能好，塑化效率高，不仅可以用作助增塑剂，而且可以代替部分主增塑剂。

用途用法：用于聚氯乙烯树脂增塑剂，无毒。可以制作医疗用品、建筑行业上水管，也可作纤维素树脂、合成橡胶的无毒增塑剂、软化剂，具有助增塑剂和

主增塑剂的双重功能。

4.2.10.7 柠檬酸酯新产品

（1）Dexter Plastics 公司新研制的柠檬酸酯 Superklean（ATC-IV）。产品无味，无臭，可生物降解，FDA 已认可，可以接触食品、用于硬质医疗用品中，性能比 DOP 好。

（2）Morflex Chemical 公司研发的 CitroflexB-6 直链的柠檬酸酯，据介绍，该产品可以代替 DOP 在医学上的应用。

（3）Pfizer 公司也开发出了多种柠檬酸酯增塑剂，有柠檬酸三甲酯、柠檬酸三·环己酯、柠檬酸三·十八烷酯等。可用于食品包装材料、化妆品的软化和润滑剂等。

伊士曼公司新推出的 Eastman168 增塑剂，不含邻苯二甲酸盐有害物，不含仿雌激素和抗雄激素物质，无致癌物质，不会引起过氧化物酶体增殖，适用于玩具制造。由于具有较低的初黏性和卓越的黏度稳定性与可加工性，因此 Eastman168 可以满足高速的制模生产效率和循环周期要求，并且能保证表面厚度一致。

英国开发出一种生物降解塑料用增塑剂，用于薄膜和其他软包装用聚乳酸（PLA）中，可大幅改善 PLA 的力学性能。该项目得到英国政府可持续发展技术启动计划的支持，它使常规硬 PLA 的柔性得以改进，其延伸度可从原来的 5% 提高到 320%。这类增塑剂可被生物降解，它们在产品中的用量为助剂的 10%～20%。这种改性剂基于 PLA 与聚乙烯乙二醇之间生成的嵌段共聚物。经过改性的 PLA 可在混合料中在 20～25 天消失。

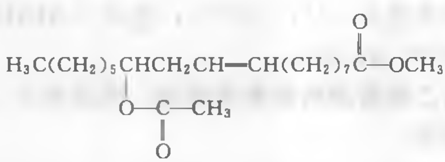
4.2.11 其他增塑剂

4.2.11.1 乙酰蓖麻醇酸甲酯

商品名称： 增塑剂 MAR（plastifier MAR）

化学名称： 乙酰蓖麻醇酸甲酯（methyl acetyl ricinoleate）

分子结构：



物化性质： 分子量为 355，淡黄色明亮液体，微具气味。相对密度 0.938（25℃）；黏度 0.02Pa·s（25℃）；凝固点－40℃；沸点 190～220℃（666.6Pa）；闪点（开杯法）196℃；折射率 1.4545（25℃）。溶于醇类、酯类、醚类、酮类、脂肪烃和芳香烃，不溶于水。

用途用法： 用作合成橡胶的低温增塑剂，也可作为聚氯乙烯和纤维素涂料的耐寒性助增塑剂。其挥发性低，增塑效率高，可赋予制品优良的力学性能，当用

于增塑糊时，可改善制品的耐老化性能，用于硝酸纤维素涂料时，可以得到抗冷裂的漆膜。

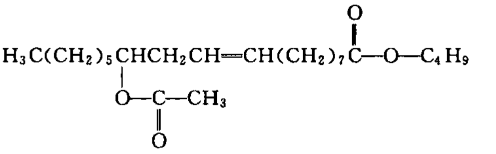
安全事项：乙酰蓖麻醇酸甲酯毒性低，美国食品和药物管理局许可本品用于食品包装材料的黏合剂。

4.2.11.2 乙酸蓖麻醇酸丁酯

商品名称：增塑剂 BAR（plastifier BAR）

化学名称：乙酸蓖麻醇酸丁酯（butyl acetyl ricinoleate）

分子结构：



物化性质：分子量为 397，淡黄色油状液体，微具气味。酸值＜2.5mg KOH/g；相对密度 0.928（25℃）；黏度 0.02Pa·s（25℃）；凝固点 －30～－65℃；沸点 220～235℃（666.6Pa）；闪点（开杯法）210℃。溶于醇类、酯类、醚类、酮类、脂肪烃和芳香烃，不溶于水。

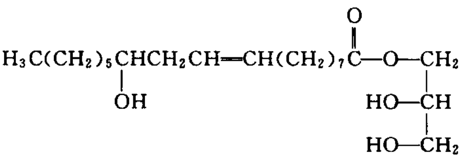
用途用法：用作乙烯基树脂、纤维素树脂、天然橡胶和合成橡胶的耐寒性助增塑剂，其挥发性小，耐水抽出性和耐老化性好。乙酸蓖麻醇酸丁酯特别适用于硝酸纤维素和乙基纤维素漆，可赋予漆膜优良的光泽性、低温柔韧性和耐龟裂性。

安全事项：乙酸蓖麻醇酸丁酯毒性低，美国食品和药物管理局许可用于食品包装用橡胶制品和黏合剂。

4.2.11.3 单蓖麻醇酸甘油酯

化学名称：单蓖麻醇酸甘油酯（glyceryl monoricinoleate）

分子结构：



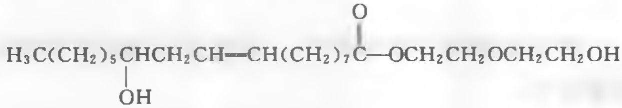
物化性质：分子量为 372，微具臭味的浅琥珀色明亮液体。相对密度 0.985（25℃）；黏度 0.88Pa·s（25℃）；凝固点＜－50℃；闪点（开杯法）265℃；折射率 1.4770（25℃）。

用途用法：用作硝基纤维素、乙基纤维素和聚乙烯醇缩丁醛的增塑剂，并具有润滑剂和脱模剂的效果，也可用作合成橡胶的增塑剂，可赋予制品优良的柔软性、耐寒性和耐油性。此外，还可用作乳胶的分散剂和乳化剂。

4.2.11.4 单蓖麻醇酸二甘醇酯

化学名称：单蓖麻醇酸二甘醇酯（diethylene glycol monoricinoleate）

分子结构：



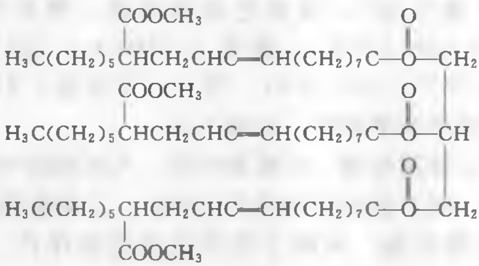
物化性质：分子量为 387，黄色或琥珀色液体。酸值 2mg KOH/g；碘值 81g I_2/100g；皂化值 170mg KOH/g；相对密度 0.965～0.980（25℃）；黏度 0.37Pa·s（25℃）；凝固点＜－60℃。不溶于水。

用途用法：用作硝酸纤维素、乙基纤维素、天然橡胶和合成橡胶（丁基橡胶除外）的增塑剂，也可用作乳胶的稳定剂。

4.2.11.5 甘油三(乙酰蓖麻醇酸)酯

化学名称：甘油三(乙酰蓖麻醇酸)酯［glyceryl tri-(acetyl ricinoleate)］

分子结构：



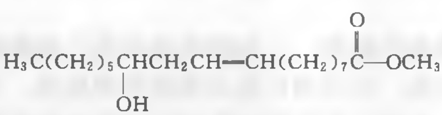
物化性质：分子量为 1060，淡黄色明亮液体，微具臭味。酸值 1mg KOH/g；碘值 76g I_2/100g；皂化值 300mg KOH/g；相对密度 0.965～0.967（25℃）；黏度 0.24Pa·s（25℃）；凝固点－35℃；闪点（开杯法）290℃；折射率 1.4685（25℃）。溶于酯类、醚类、酮类、脂肪烃和芳香烃，部分溶于醇类、不溶于水。

用途用法：用作乙烯基塑料、纤维素塑料和合成橡胶的增塑剂，其挥发性低，热稳定性好，电性能优良，并兼有润滑性。与主增塑剂配合时，适用于电线和电缆护套等挤塑制品，其用量一般为增塑剂总量的 10%～20%，在用于橡胶时，可赋予制品良好的耐寒性和脱模性。

4.2.11.6 蓖麻醇酸甲酯

化学名称：蓖麻醇酸甲酯（methyl ricinoleate）

分子结构：



物化性质：油状液体。皂化值 178mg KOH/g；碘值 85g I_2/100g；酸值 3mg KOH/g；相对密度 0.925（25℃）；折射率 1.4620（25℃）；闪点（开杯法）196℃；沸点 170℃（133.3Pa）；流动点－30℃；黏度 0.03Pa·s（25℃）；分子

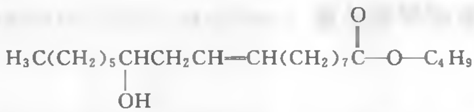
量为 312。

用途用法：用作酚醛树脂、环氧树脂、纤维素树脂及合成橡胶的增塑剂，其低温性能好，润滑作用大，特别适用于酚醛模塑树脂，但是与聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物不相容。

4.2.11.7 蓖麻醇酸丁酯

化学名称：蓖麻醇酸丁酯（butyl ricinoleate）

分子结构：



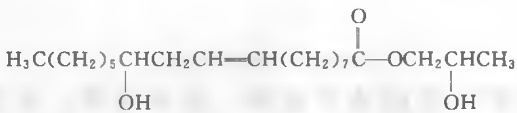
物化性质：分子量为 355，油状液体。酸值 3mg KOH/g；皂化值 160mg KOH/g；碘值 77g I_2/100g；相对密度 0.917～0.919（25℃）；黏度 0.03Pa·s（25℃）；凝固点－10℃；沸点 185℃（133.3Pa）；闪点（开杯法）207℃；折射率 1.4620（25℃）。

用途用法：用作聚乙烯醇缩丁醛、硝酸纤维素和乙基纤维素的增塑剂。与聚氯乙烯和乙酸纤维素不相容。

4.2.11.8 单蓖麻醇酸丙二醇酯

化学名称：单蓖麻醇酸丙二醇酯（propylene glycol monoricinoleate）

分子结构：



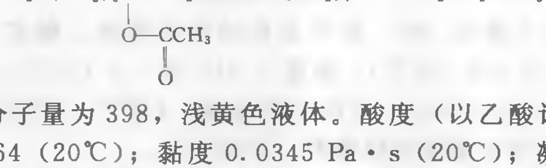
物化性质：分子量为 357，油状液体。酸值 2mg KOH/g；皂化值 159mg KOH/g；碘值 77g I_2/100g；相对密度 0.960（25℃）；黏度 0.3Pa·s（25℃）；凝固点＜－16℃；闪点（开杯法）221℃；折射率 1.4695（25℃）。

用途用法：用作硝酸纤维素、乙基纤维素的增塑剂，也可作为湿润剂和染料溶剂。

4.2.11.9 乙酸蓖麻醇酸甲氧乙酯

化学名称：乙酸蓖麻醇酸甲氧乙酯（methoxyethyl acetyl ricinoleate）

分子结构：



物化性质：分子量为 398，浅黄色液体。酸度（以乙酸计）＜0.3%；相对密度 0.960～0.964（20℃）；黏度 0.0345 Pa·s（20℃）；凝固点－60℃；沸点 195℃（133.3Pa）；闪点 230℃；着火点 257℃；折射率 14570～14580

(25℃)。溶于大多数普通有机溶剂、汽油和矿物油等，微溶于甘油和乙二醇，不溶于水。

用途用法：用作乙烯基树脂的溶剂和增塑剂，特别适用于聚乙烯醇缩丁醛，制品在很宽的温度范围内显示良好的柔韧性，也可用于硝酸纤维素漆，获得透明而柔韧的漆膜。乙酸蓖麻醇酸甲氧乙酯适合与邻苯二甲酸酯类增塑剂并用，以赋予制品全面的性能。

4.2.11.10 蓖麻醇酸甲氧乙酯

化学名称：蓖麻醇酸甲氧乙酯（methoxy ethyl ricinoleate）

分子结构：

$$H_3C(CH_2)_5\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_2CH{=}CH(CH_2)_7\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—CH_2CH_2CH_3$$

物化性质：分子量为357，油状液体。色泽（APHA）275；相对密度0.951(25℃)；黏度0.033 Pa·s（30℃）；凝固点－37℃；沸点185℃（133.3Pa）；闪点207℃；折射率1.4645（25℃）。

用途用法：用作乙烯基树脂的辅助耐寒增塑剂，其黏度低，低温性能优越。

4.2.11.11 棕榈酸异丙酯

化学名称：棕榈酸异丙酯（isopropyl palmitate）

分子结构：

$$H_{31}C_{15}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OCH(CH_3)_2$$

物化性质：近乎无色的透明液体，基本无味。分子量为299；色泽(APHA)<50；酸度（以棕榈酸计）<0.5%；相对密度0.830～0.852（25℃）；沸点212～241℃（2666.4Pa）；闪点（开杯法）188℃；折射率1.425～1.445(25℃)；溶于丙酮、氯仿、棉籽油、蓖麻油、乙酸乙酯、乙醇、矿物油，不溶于水、甘油和丙二醇。

用途用法：用作硝酸纤维素和乙基纤维素的增塑剂、化妆品的软润剂。

4.2.11.12 棕榈酸异辛酯

化学名称：棕榈酸异辛酯（isooctyl palmitate）

分子结构：

$$H_{31}C_{15}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OC_8H_{17}$$

物化性质：分子量为369，近乎无色的透明液体。酸度（以棕榈酸计）<0.20%；相对密度0.858（25℃）；黏度0.013 Pa·s（23℃）；凝固点6～9℃；沸点218～235℃（666.6Pa）；闪点（开杯法）213℃；着火点235℃；折射率1.4466（23℃）；溶于大多数有机溶剂，不溶于水。

用途用法：用作硝酸纤维素、乙基纤维素和聚苯乙烯的增塑剂，与聚氯乙烯

的相容性差，但可用作助增塑剂取代 10%的主增塑剂，有内润滑作用，制品的热稳定性好，而且不粘连。棕榈酸异辛酯不易变色，也不易被不饱和脂肪酸所酸化，用于增塑糊时可以减小初始黏度，提高贮存期间的黏度稳定性。

4.2.11.13 肉豆蔻酸异丙酯

化学名称：肉豆蔻酸异丙酯（isopropyl myristate）

分子结构：

$$H_{27}C_{13}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OCH(CH_3)_2$$

物化性质：分子量为 270，油状液体。相对密度 0.849（25℃）；黏度 0.0048 Pa・s（25℃）；凝固点−3℃；闪点（开杯法）152℃；折射率 1.432（25℃）。

用途用法：可用作硝酸纤维素和乙基纤维素的增塑剂。

4.2.11.14 肉豆蔻酸正丁酯

化学名称：肉豆蔻酸正丁酯（butyl myristate）

分子结构：

$$H_{27}C_{13}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OC_4H_9$$

物化性质：分子量为 284，油状液体。相对密度 0.861（25℃）；凝固点 3℃；折射率 1.4394（25℃）；闪点（开杯法）180℃。不溶于水。

用途用法：可用作硝酸纤维素、乙基纤维素和聚苯乙烯的增塑剂。

4.2.11.15 肉豆蔻酸棕榈酸异丙酯

化学名称：肉豆蔻酸棕榈酸异丙酯（isopropyl myristate-palmitate）

物化性质：是异内醇与肉豆蔻酸和棕榈酸的混合酯。相对密度 0.852（25℃）；折射率 1.4340（25℃）；闪点（开杯法）182℃。

用途用法：可用作硝酸纤维素、乙基纤维素的增塑剂。

4.2.11.16 八乙酸蔗糖酯

商品名称：SOA

化学名称：八乙酸蔗糖酯（sucrose octaacetate）

分子式：$C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_8$

物化性质：分子量为 679；相对密度 1.28（20℃）；熔点 89℃；沸点 260℃（1.333Pa）；闪点（开杯法）307℃；在水中的溶解度 0.09%。

用途用法：可用作纤维素塑料和聚乙酸乙烯酯类的增塑剂。

4.2.11.17 苯甲酸蔗糖酯

化学名称：苯甲酸蔗糖酯（sucrose benzoate）

分子式：$C_{12}H_{14}O_3(C_6H_5COO)_7$

物化性质：由苯甲酸与蔗糖酯化而成，分子量为 1100；相对密度 1.25（25℃）；熔点 98℃；闪点（开杯法）260℃；折射率 1.5770（25℃）；在 25℃可

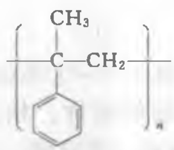
与 DOP、DBP、磷酸三甲苯酯以任何比例混溶。

用途用法： 可用作纤维素树脂、聚氯乙烯和氯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等树脂的增塑剂，耐热性好，适用于高温熔融成型加工。

4.2.11.18 聚α-甲基苯乙烯树脂

化学名称： 聚 α-甲基苯乙烯树脂（poly α-methylstyrene resin）

分子结构：



物化性质： 分子量为 355，因聚合度不同，产品物化性质不相同。以“Dowresin276-V9”为例介绍其性能。

外观为透明或浅黄色黏稠液体，碘值 48g I_2/100g；相对密度 1.04（60℃）；沸程 150～300℃（666.6Pa）；闪点（开杯法）182℃；着火点 207℃；黏度 0.70～1.0Pa·s（60℃）；折射率 1.57（60℃）；挥发速度 18%～20%（100℃，100h）。可溶于许多有机溶剂。

用途用法： 用作乙烯基树脂的助增塑剂，具有优良的光热稳定性、耐化学药品性和电性能。迁移性小，适用于聚氯乙烯压延、挤塑、模塑制品和增塑糊，可提高制品的电绝缘性能，改善制品的外观特征，特别是在挤塑和压延制品中，效果尤为突出，制品表面光亮，透明性好，手感滑爽，还可用于以乙基纤维素为基质的热熔可剥涂层。

4.2.11.19 油酰基腈

化学名称： 油酰基腈（oleyl nitrile）

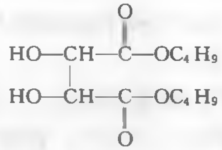
物化性质： 淡黄色液体。分子量为 263；皂化值 205mg KOH/g；水分＜0.5%；相对密度 0.847（25℃）；凝固点－4℃；沸点 330～360℃（101324.72Pa）；闪点（开杯法）180℃；蒸气压 133.3Pa（140℃）；折射率 1.462（30℃）。不溶于水，与丁腈橡胶以及聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛等树脂相容。

用途用法： 主要用作丁腈橡胶的增塑剂和软化剂，低温性能好，可以改善加工性能。油酰基腈有一定毒性，不可用于接触食品的制品。

4.2.11.20 酒石酸二丁酯

化学名称： 酒石酸二丁酯（dibutyl tartrate）

分子结构：



物化性质：无色液体。微具气味。酸度（以乙酸计）＜0.04%；相对密度 1.090±0.004；黏度 0.068Pa·s（25℃）；凝固点 19～22℃；沸程 292～312℃（101324.72Pa）；闪点 165℃；折射率 1.444（25℃）。溶于醇类、酮类、酯类、乙二醇类、植物油和卤代烃，不溶于矿物油。微溶于水。

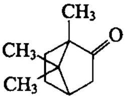
用途用法：用作纤维素树脂的增塑剂和溶剂，也可用作润滑剂。

4.2.11.21 2-酮基-1,7,7-三甲基降莰烷

商品名称：樟脑、莰酮

化学名称：2-酮基-1，7，7-三甲基降莰烷（2-keto-1，7，7-trimethylnorcamphane）

分子结构：



物化性质：纯品为白色晶体。具有特殊的樟木气味。相对密度 1（25℃）；熔点 178～179℃；沸点 204～209℃；闪点 93℃；蒸气压 5066Pa（18℃）；挥发速度（损失）99.8%（100℃，10 天）。易溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰乙酸等，微溶于水，常温下能升华。

用途用法：主要用作硝酸纤维素的增塑剂，用于制造赛璐珞塑料，也可作为硝酸纤维素及其他纤维素酯漆的溶剂，但挥发性大，漆膜易干裂。

4.3 增塑剂Ⅱ

增塑剂大多来源于天然物质，几乎全部用于橡胶。按其来源主要分为以下几类。

① 石油系增塑剂　主要是由链烷烃、环烷烃、芳烃和少量沥青物质、含氮有机碱等组成的复杂混合物。

② 煤焦油系增塑剂　包括煤焦油、古马隆树脂和煤沥青等。

③ 脂肪油系增塑剂　主要是天然油脂及其衍生物，如植物油、脂肪酸和油膏等。

④ 松油系增塑剂　主要是从松脂得到的产品，如松焦油、松香、妥尔油、木沥青等。

4.3.1 石油系增塑剂

石油系增塑剂是橡胶工业中应用最广的增塑剂之一，具有增塑效果好、来源丰富、成本低的特点，几乎所有橡胶品种中都可以应用。

石油系增塑剂对胶料性能和成品使用性能的影响，取决于它们的组成和性质。直链烷烃和环烷烃对胶料的增塑作用较芳香烃大，而且含量越高，增塑效果越明显。芳香烃能增加胶料的黏合性。直链烷烃和环烷烃能改善硫化胶的生热、弹性和耐寒性，而芳香烃能使硫化胶保持较高的强力。

为了改善胶料加工性能而在混炼时加到橡胶中的石油系增塑剂通常称为操作油或加工油；在合成橡胶生产时，为了降低成本和改善胶料的某些性能，直接加到橡胶中的油品，其用量在15质量份以上时称为填充油，14质量份以下称为操作油。

4.3.1.1 链烷烃油（石蜡油）

商品名称：石蜡油

物化性质：由石蜡基原油经减压蒸馏出并脱蜡、磺化、精制等工艺制得的产品，链烷烃含量高、芳烃含量低，闪点110～305℃，相对密度0.85～0.95；赛氏黏度38℃时为160～3525s；苯胺点63～130℃。

用途用法：可用于天然橡胶及通用合成橡胶，且用于乙丙橡胶、丁基橡胶效果更好，其污染小，可作浅色制品的软化剂。与通用橡胶的相容性差，加工性差，但对胶料的力学性能影响较小。在通用橡胶中的用量不大于15质量份，其与乙丙橡胶、丁基橡胶的相容性良好，用量不受限制。链烷烃油耐寒性好，对胶料的弹性、生热无不良影响。

4.3.1.2 芳香烃油

商品名称：芳香烃油

物化性质：为由石油炼制所得重质油馏分，以特定的溶剂抽提精制，除去溶剂后进一步减压蒸馏，便获得不同黏度的芳烃油软化剂。相对密度0.95～1.034；闪点160～237.8℃；苯胺点8.3～54.4℃；芳烃碳原子数含量一般为60%～85%，最低为40%；折射率≥1.5400；挥发分（150℃×4h）≤1.8%；平均分子量≥340；赛氏黏度160～237.8s（38℃）。

用途用法：芳香烃油与橡胶相容性好，不易喷出制品表面。加工性能优于链烷烃油和环烷烃油，在胶料中的用量高于链烷烃油和环烷烃油，适用于天然橡胶及各种合成橡胶，广泛用作操作油、填充油，作填充油用量可达30质量份以上。宜作深色橡胶制品，对胶料的物理性能有一定影响。

4.3.1.3 环烷烃油

商品名称：环烷烃油

物化性质：是由石油炼制过程中得到的重质油馏分，用溶剂抽提精制，使含芳香烃少的油类进行脱蜡、脱色，从而得到浅色和各种环烷烃油。其赛氏黏度100～594s（38℃）；相对密度0.86～0.96；闪点157～167.2；苯胺点19.5～125℃；芳烃碳原子数含量一般为16%～49%。

用途用法：环烷烃油作为橡胶软化剂，其性能介于链烷烃油和芳烃油之间，适用于天然橡胶、合成橡胶，作加工油、软化油和填充油时，其污染性比芳烃油小。

4.3.1.4 机械油

商品名称：机械油

物化性质： 由天然石油的润滑油馏分经脱蜡（酸碱处理），再经白土接触处理制得的棕褐色油状体，无污染性。相对密度 0.91～0.93。用作软化剂的机械油有 5 个牌号：N-15、N-22、N-32、N-46、N-68。橡胶工业的主要指标为：闪点（开口）≥165℃，机械杂质<0.007%，运动黏度 $(13.5\sim74.8)\times10^{-6}m^2/s$（40℃）。

用途用法： 用作润滑型软化剂，工艺性能良好，可用于天然橡胶及通用合成橡胶，特别适用于顺丁橡胶，通常机械油用量不大于 15 质量份，用量过多会喷出表面，从而降低附着力。

4.3.1.5　变压器油

商品名称： 变压器油

物化性质： 变压器油为石油润滑油馏分经脱蜡、酸碱洗涤或用白土处理制得的浅黄色液体，没有污染性，分为 DB-10、DB-25、DB-45 3 个牌号。橡胶工业控制的主要指标为：运动黏度 $\leqslant9.6\times10^{-6}m^2/s$；闪点（闭口）≥135℃。

用途用法： 变压器油耐氧化、凝固点低，有较好的耐寒性及绝缘性，主要用于绝缘橡胶制品。其他性能与机械油类似。

4.3.1.6　工业凡士林

商品名称： 工业凡士林

物化性质： 工业凡士林由石油残油精制而得，为淡褐色至深褐色膏状物，污染性较小。橡胶工业控制的主要指标为：滴点 54℃；酸值≤0.1mg KOH/g；灰分≤0.07%；水分无；闪点（开口）≥190℃。

用途用法： 用于橡胶增塑剂能使胶料具有很好的压出性能，可提高橡胶与金属的黏合力，污染性小，具有物理防老剂作用，其对胶料的硬度和拉伸强度有影响，有时会喷出表面。

4.3.2　煤焦油系增塑剂

煤焦油系列增塑剂常含有酚基或活性氮化物，与橡胶相容性好，并能提高橡胶的耐老化性能，但对促进剂有抑制作用，对硫化有影响，且脆性温度高。

4.3.2.1　煤焦油

商品名称： 煤焦油

物化性质： 由煤高温炼焦产生的焦炉气经冷凝后制得，为黑色黏稠液体，有特殊臭味。常温下相对密度大于 1.10。橡胶工业用煤油控制的主要指标为：水分≤4%；灰分≤0.15%；黏度（E_{80}）≤5.0；挥发分 8%～10%；机械杂质≤0.5%。

用途用法： 煤焦油主要用作再生胶的脱硫增塑剂，也可作为黑色橡胶制品的增塑剂，与橡胶的相容性良好，可改善胶料的加工性能，在胶料中能溶解硫黄，因而能阻止硫黄喷出。有一定的防老化作用。其缺点是会延迟硫化和提高胶料脆性温度。

4.3.2.2 固体古马隆

商品名称：固体古马隆

物化性质：由苯或酚油经缩合、蒸馏制得，为淡黄色至棕褐色固体，相对密度为1.05～1.10，溶于氯化烃、酯类、醚类、酮类、硝基苯和苯胺等有机溶剂及多数脂肪油中。橡胶工业使用的产品要求酸度≤0.05%，灰分≤1.0%，水分≤0.5%，软化点（环球法）80～90℃。

用途用法：固体古马隆与橡胶有良好的相容性，属溶剂型增塑剂，有助于炭黑分散，并能改善胶料的压出、压延及黏着性等工艺性能，在丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶中又是有机补强剂。在丁苯橡胶中加入适量的固体古马隆，能使拉伸强度和伸长率得到显著改善。固体古马隆能溶解硫黄，因而能使硫黄均匀分散和防止焦烧，还能提高硫化胶的力学性能和耐老性能。高软化点的古马隆是透明橡胶制品很好的补强剂，缺点是对硫化胶的屈挠性能有不良影响。

4.3.2.3 液体古马隆

商品名称：液体古马隆

物化性质：由重质苯或酚油经缩合、蒸馏而制得，为黄色至棕褐色黏稠状液体，有污染性。溶解液体古马隆的溶剂与固体古马隆相同。橡胶工业控制的主要指标为：恩氏黏度300～600s；pH值6～8；灰分≤1.0%；水分≤0.3%；挥发分（150℃×90min）3%～6%；不含有机械杂质。

用途用法：液体古马隆增塑性能、增黏性和工艺性能比固体古马隆好，但补强性能略差，特别适合作丁苯橡胶的增黏剂，还可以用作橡胶的再生软化剂。一般用量为3～6质量份，作为胶浆增黏剂时可用5～10质量份，在丁腈橡胶中可用10～15质量份。

4.3.3 脂肪油系增塑剂

此类增塑剂的分子大部分由长烷烃链构成，因而与橡胶的互容性低，仅能提供润滑作用。用量较少，主要用于天然橡胶。

4.3.3.1 黑油膏

商品名称：黑油膏

物化性质：脂肪油系列增塑剂分为全油黑油膏和残渣黑油膏两种。全油黑油膏用不饱和植物油与硫黄加热反应制得。残渣黑油膏用不饱和植物油残渣与硫黄加热反应制得。为黑褐色松散固体，有轻微污染性。相对密度1.08～1.20；加热减量（70℃×2h）≤0.5%；残渣黑油膏≤1.5%。丙酮抽出物：全油黑油膏15%～30%；残渣黑油膏15%～40%。

用途用法：黑油膏能促使填充剂在胶料中很快分散，并能使胶料表面光滑、收缩率小，有助于压延、压出和注压操作，还能减少胶料中硫黄喷出，具有耐光、臭氧龟裂和电绝缘性能。黑油膏含游离硫黄，使用时应减少硫黄用量，易皂

化，不能用于耐碱和耐油的制品，能促进丁苯橡胶的硫化，可减少促进剂用量并可作为氯丁橡胶的填充剂使用。

4.3.3.2 白油膏

商品名称： 白油膏

物化性质： 白油膏由不饱和植物油与一氯化硫反应而制得，为白色松散固体，相对密度 1.0～1.36；加热减量（70℃×2h）≤3%；灰分≤8%或≤40%；游离硫≤0.5%；丙酮抽出物≤25%。

用途用法： 白油膏用途与黑油膏相同，但对硫化胶的力学性能影响较大，不宜多用，一般用于浅色制品，含灰分 40%的产品主要用于橡胶制品中。

4.3.3.3 甘油

商品名称： 甘油

物化性质： 甘油由油脂通过皂化或裂解而制得，也可由其他来源制备的粗甘油再经蒸馏、洗涤而得。其为透明有甜味的黏滞性液体，相对密度 1.23～1.25；熔点 17.9℃；沸点 290℃（分解），稍溶于乙醇和乙醚，不溶于氯仿。

用途用法： 用作低硬度橡胶制品的软化剂，一般涂于水胎上作润滑剂和防止水胎龟裂，有时也用作模塑制品的隔离剂。

4.3.3.4 蓖麻油

商品名称： 蓖麻油

物化性质： 由蓖麻籽经压榨或萃取制得，是非干性油，碘值 81～91g I_2/100g；皂化值 176～191mg KOH/g；凝固点－18～－10℃；相对密度 0.950～0.974；折射率 1.477～1.479。

用途用法： 蓖麻油可作为耐寒性增塑剂，但因其含有羟基，一般不常用。

4.3.4 松油系增塑剂

松油系增塑剂多含有有机酸基团，能提高胶料的黏着性和有助于配合剂的分散。其一般对硫化有延缓作用。

4.3.4.1 松焦油

商品名称： 松焦油

物化性质： 将松根、松明子干馏后得松明油，通过蒸馏去水分、乙酸和粗松节油，釜残余物经过滤而得成品。松焦油为深褐色黏性液体，有特殊气味，有污染性，相对密度 1.01～1.06；沸点 140～400℃；微溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、冰乙酸、丙酮等。化学组成为复杂的混合物，主要成分是甲酚、苯酚、松节油、松脂等。

用途用法： 松焦油有助于配合剂在胶料中分散，并有增加黏性的作用，可以提高制品的耐寒性，为通用型增塑剂。低温下有延迟硫化、防止焦烧的作用。有污染性，不适于做浅色制品。本品对噻唑类促进剂有活化作用，也是生产再生胶

的增塑剂。

4.3.4.2 松香

商品名称： 松香

物化性质： 经过对松脂蒸馏除去松节油后的剩余物进行精制而得松香，其为浅黄色及棕红色透明固体，相对密度 1.1～1.5，可溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、二硫化碳、松节油、油类和碱溶液，不溶于水。

用途用法： 松香是增加胶料的黏着性的增塑剂，主要用于擦布胶及胶浆中。松香为不饱和化合物，可促进硫化胶的老化，并有延迟硫化的作用，不能多用。

4.3.4.3 歧化松香

商品名称： 歧化松香

物化性质： 由松香加热经钯催化使其中松脂转化为脱氢松脂酸，或氢化为二氢松脂酸制得歧化松香，为浅黄色无定形透明固体树脂，是多种树脂酸的混合物。相对密度 1.045，软化点≥75℃。

用途用法： 歧化松香能增加天然橡胶和合成橡胶的黏着性能，并能促使填料均匀分散，特别适合于丁苯橡胶，缺点是有延迟硫化作用。

4.3.4.4 氧化松浆油

商品名称： 氧化松浆油

物化性质： 氧化松浆油是由松木经化学蒸煮萃取后所剩余的纸浆皂液中取得的一种液体树脂，再经氧化改性而制得，为黑褐色油状黏稠物，相对密度1.00～1.04，化学成分为各种脂肪酸和树脂酸的混合物。又名妥尔油、纸浆浮油、溶体松香等。挥发分（150℃×90min）≤6.5%；恩氏黏度（85℃，100mL）为 400～600s；机械杂质≤0.01%；灰分≤0.9%；树脂酸为 45%±5%；脂肪酸为 35%±5%。

用途用法： 是优良的橡胶再生增塑剂，适用于水油法和油法再生胶生产，它的软化效果近似松焦油，可使制得的再生胶光滑、柔软并具有一定黏性，具有可塑性和较高的拉伸强度，特点是冷料硬、热料软，配合剂易均匀分散，一般用量为 4～5 质量份。

4.4 增塑剂的作用及其对橡胶胶料和产品性能的影响

从以上介绍的各类增塑剂可以看出，增塑剂分子大多数具有极性和非极性两个部分，极性如（$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR$）、氯原子（—Cl）、环氧基（$-\underbrace{CH_2-CH}_{O}-$）等。含有不同极性基团的化合物具有不同的特点：如邻苯二甲酸酯的相容性，增塑效果好，性能比较全面，常作为主增塑剂使用；磷酸酯和氯化物具有阻燃性；环氧化物、双季戊四醇酯的耐热性能好；脂肪族二元羧酸的耐寒

性优良；烷基磺酸苯酯耐候性好；柠檬酸酯及乙酰柠檬酸酯类具有抗菌性等。当然，除极性部分外，增塑剂分子中其他部分的结构对增塑性能也有很大影响。

4.4.1 结构与相容性的关系

增塑剂/树脂的相容性与增塑剂本身的极性以及增塑剂和树脂的结构相似性有关。通常，极性相近且结构相似的增塑剂与被增塑树脂相容性好。对于醋酸纤维素、硝酸纤维素、聚酰胺等强极性树脂而言，DMP、DEP、DBP 等作主增塑剂使用时相容性较好；相反，在聚丙烯、聚丁二烯、聚异丁烯和丁苯胶塑化中，非极性及弱极性增塑剂常被选用。聚氯乙烯属极性聚合物，其增塑剂多是酯型结构的极性化合物。

作为主增塑剂使用的烷基碳原子数为 4～10 个的邻苯二甲酸酯，与聚氯乙烯具有良好的相容性，但随着烷基碳原子数的进一步增加，相容性急速下降。因而目前工业上使用的邻苯二甲酸酯类的增塑剂的烷基碳原子数都不超过 13 个。不同结构的烷基其相容性为：芳环＞脂环族＞脂肪族，如邻苯二甲酸二辛酯＞四氢化邻苯二甲酸二辛酯＞癸二酸二辛酯。

环氧化合物、脂肪族二羧酸酯、聚酯和氯化石蜡与聚氯乙烯的相容性差，多数作为助增塑剂。

4.4.2 结构与增塑效率的关系

从化学结构上看，与高分子量的增塑剂相比，低分子量的增塑剂对聚氯乙烯的增塑效率较高。而随着增塑剂分子极性增加，烷基支链化强度提高和芳环结构增多，都会使增塑效率明显下降，在烷基碳原子数和结构相同的情况下：其增塑效率为己二酸酯＞邻苯二甲酸酯＞偏苯三酸酯。

另一方面，具有支链烷基的增塑剂的增塑效率比相应的具有直链烷基的增塑剂的增塑效率差。也就是说，增塑剂分子内极性的增加，支链烷基的增加，环状结构的增加，都可能是造成其塑化效率降低的原因。

邻苯二甲酸酯类的烷基碳原子数和塑化效率之间的关系如图 4-1 所示。从图可以看出，烷基碳原子数在 4 左右增塑效率最好。碳原子数小于 4 的 DMP、DEP，其塑化效率较差的原因是由于它们分子内部极性部分比例过大。

4.4.3 结构与耐寒性的关系

通常，相容性良好的增塑剂耐寒性都较差，特别是当增塑剂含有环状结构时耐寒性显著降低。以直链亚甲基为主体的脂肪族酯类有着良好的耐寒性。具有直链烷基的增塑剂，耐寒性是良好的。随着烷基支链的增加，耐寒性也相应变差。一般烷基链越长，耐寒性越好。当增塑剂具有环状结构或烷基具有支链结构时，其耐寒性较差的原因在于低温下环状结构或支链结构在聚合物分子链中的运动困难。不同结构的酯类增塑剂其耐寒性为：芳环＜脂环族＜脂肪族，如邻苯二甲酸

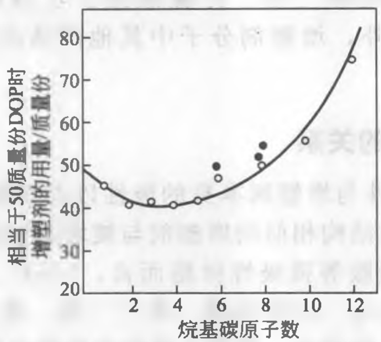


图 4-1 邻苯二甲酸酯烷基碳原子数与对聚氯乙烯塑化效率的关系

○ 正构烷基；● 异构烷基

二辛酯＜四氢化邻苯二甲酸二辛酯＜癸二酸二辛酯。

目前作为耐寒性增塑剂使用的主要是脂肪族二元酸酯。直链醇的邻苯二甲酸酯、二元醇的脂肪酸以及环氧脂肪酸单酯等也都具有良好的低温性能。据报道，*N*,*N*-二取代脂肪族酰胺、环烷二羧酸酯以及氯甲基脂肪酸酯等也是低温性能良好的耐寒增塑剂。

4.4.4 结构与耐老化性的关系

塑化物的耐老化性与增塑剂有很大关系。塑化物在 200℃左右的加工温度下，一般酯类增塑剂会发生如图 4-2 所示的热分解：

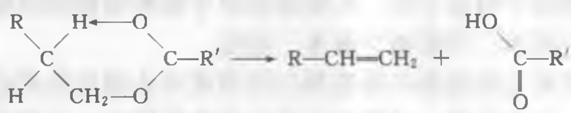


图 4-2 一般酯类增塑剂分解

单从上式看，似乎 β-碳原子上氢原子少的醇使其热稳定性好。但实际上热稳定性为：邻苯二甲酸二正辛酯＞邻苯二甲酸二辛酯（2-乙基己醇）。

这是因为叔氢原子更容易受羰基吸引而氧化分解的缘故，因此，烷基支链多的增塑剂，耐热性就相对差些。具有支链醇酯增塑剂的耐热性比相应的正构醇酯差。支链较多的 DNP 由于具有新戊基的结构，所以热稳定性与 DOP 相比还略好一些。

在增塑剂如 DIDP、DOP 中加入抗氧剂可显著改善热稳定性。

具有 RIR_2RCH 的碳链结构的增塑剂，因易生成叔丁基自由基，耐热性、耐氧化性差，但具有 R_3R_2RIRC 的碳链结构的增塑剂，则对热、氧都稳定，这是因为季碳原子上没有氢的缘故。

环氧增塑剂不仅可以防止制品加工时的着色，而且还能使制品得到良好的耐

候性。因此环氧增塑剂又可以作为稳定剂使用。

4.4.5 结构与耐久性的关系

增塑剂的耐久性与增塑剂本身的分子量及分子结构有密切的关系。要得到良好的耐久性，增塑剂分子量在 350 以上是必要的，分子量在 1000 以上的聚酯类和苯多酸酯类（如偏苯三酸酯）增塑剂都有良好的耐久性。它们多用在电线电缆、汽车内制品等一些所谓永久性的制品上。

耐久性包括耐挥发性、耐抽出性和耐迁移性。

(1) 与耐挥发性的关系 分子量小的增塑剂挥发性大，同时，一般与聚氯乙烯相容性好的增塑剂其挥发性较大。分子内具有体积较大的基团的增塑剂，由于它们在塑化物内扩散比较困难，所以挥发性较小。聚合型增塑剂（如聚酯类）由于分子量较大，所以耐挥发性良好。如果仅从耐挥发性来考虑，增塑剂的分子量最好在 500 以上。

在常用的邻苯二甲酸酯中，DBP 的挥发性最大，DIDP、DTDP 等挥发性较小。同时正构醇的邻苯二甲酸酯的挥发性比相应的支链醇酯的挥发性要小。在环氧类中，环氧化油类的挥发性最小，环氧四氢邻苯二甲酸酯类次之，而环氧脂肪酸单酯的挥发性较大。在常用的脂肪族二元酸酯中，DOS 的挥发性最小，DIDA 和 DOI 次之，而 DOA 的挥发性较大。

聚酯类、环氧化油类、DTDP、偏苯三酸酯和双季戊四醇酯类等低挥发性的耐热增塑剂，多用在电线电缆、汽车内制品等需要耐高温的地方。

(2) 与耐抽出性的关系 耐抽出性包括耐油性、耐溶剂性、耐水和耐肥皂水性等。

在增塑剂分子结构中，其烷基相对比例较大的，被汽油或油类溶剂抽出的倾向较大；相反，苯基、酯基较多的极性增塑剂，以及烷基支链较多的增塑剂就难被油抽出。这是因为增塑剂分子在塑化物中扩散更困难。例如在单体型增塑剂中，像 BBP、NDP、TCP 等是耐油性较好的增塑剂；相反，分子中烷基比例较大的，耐水性和耐肥皂水性更好。大部分的增塑剂都难于被水抽出，所以用普通增塑剂生产的经常与水接触的或常用水洗涤的聚氯乙烯软制品，可以比较长期地使用。但是在常与油类接触的情况下，由于一般增塑剂易被油类抽出，所以必须使用耐油性优良的聚酯类增塑剂。

聚酯类增塑剂的性质随着所用原料（二元酸、二元醇）的不同以及端基的不同而有差异，但对其性能影响最大的仍然是分子量。高分子量的聚酯耐挥发性、耐抽出性和耐迁移性良好，但耐寒性和塑化效率较差。分子量在 1000 左右的聚酯类增塑剂的耐油性较差，所以不能无视其抽出性。聚酯的端基为长链醇或脂肪酸等时，耐油性略有降低。尽管如此，一般来讲，聚酯类增塑剂是耐久性优良的增塑剂，多用于需要耐油和耐热的制品中。

(3) 与耐迁移性的关系 增塑剂分子量较大的，具有支链结构或环状结构的增塑剂较难迁移，如 DNP、TCP 及聚酯类增塑剂。

4.4.6 结构与电绝缘性的关系

极性较弱的耐寒增塑剂（如癸二酸酯类）使塑化物的体积电阻降低甚多；相反，极性较强的增塑剂（如磷酸酯类）有较好的电性能。这是因为极性较弱的增塑剂允许聚合物链上的偶极有更大的自由度，从而电导率增加，电绝缘性降低；另外，分子内支链较多的、塑化效率差的增塑剂却有较好的电性能。例如，DNP 和 DOP 相比，使用前者时塑化物的体积电阻要低得多。支链多的 DNP、DTDP 以及 DIOP、DIDP 是电绝缘性良好的增塑剂。

氯化石蜡有优良的电性能，常用于电线电缆中。

4.4.7 结构与难燃性的关系

具有阻燃性的增塑剂有磷酸酯类、氯化石蜡类和氯化脂肪酸类。磷酸酯类增塑剂的最大特点是阻燃性强，广泛用作聚氯乙烯和纤维素的增塑剂。氯化石蜡的阻燃性与氯含量有关，氯含量越大，阻燃性越好，但耐寒性会变差。所以作为增塑剂使用的氯化石蜡通常氯含量为质量分数 40%～50%。

4.4.8 结构与毒性关系

一般的增塑剂（除少数品种外）或多或少都是有一定毒性的。例如，邻苯二甲酸酯类能引起肺部休克现象。允许用于食品包装的邻苯二甲酸酯类品种，各国有不同的标准。

脂肪族二元酸酯是毒性很低的一类增塑剂。如 DBS 用于食品包装薄膜，对人基本上没有潜在的危险，据称是对皮肤无刺激的无毒增塑剂。

含氯增塑剂中氯化石蜡基本上无毒，但氯化芳香烃比氯化脂肪烃的毒性要强得多，氯化萘损害肝脏，氯化联苯类毒性更强，中毒后引起肝脏严重病变。

环氧增塑剂是毒性较低的一类增塑剂。

柠檬酸酯类增塑剂是无毒增塑剂。

磷酸酯是毒性较强的增塑剂，只有磷酸二苯、2-乙基己酯（DPO）是美国食品药物管理局（FDA）允许用于食品包装的唯一磷酸酯类增塑剂。

食品包装允许用的增塑剂，欧美各国都分别有自己的规定和限制，允许用的增塑剂品种也有差异。但美国、英国、法国、德国、意大利五个国家都允许使用的食品包装的增塑剂是 DOP、DBP、DBS、ATBC、环氧大豆油。

4.4.9 结构与耐菌性的关系

增塑剂的组成和结构不同，受霉菌侵害的程度也不相同。从各种试验结果来看，长链的脂肪酸酯最容易受到侵害，脂肪族二元酸酯也易受侵害；反之，邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类有强的抗菌性，特别是以酚类为原料的磷酸酯如 TCP、TPP 等是抗菌性强的增塑剂。而环氧化大豆油特别容易成为菌类的营养源，所以也容易受到侵害。

需要说明的是，酯基 $A-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OB$ 与 $B-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OA$ 结构的增塑剂性能差别不大，酯基通常是 2～3 个，一般酯基较多，混合性、透明性较好，与由仲醇合成的酯相比，由伯醇合成的酯的相容性、透明性均好。

由此可见，结构与性能并不是平行关系，因此要根据被增塑物的性质及增塑剂价格等全面衡量。

4.5 塑解剂

橡胶塑解剂是指通过化学作用来增强生胶的塑炼效果、缩短塑炼时间的物质。塑解剂还可作为废橡胶的再生活化剂。主要应用的塑解剂品种有如下几种。

4.5.1 化学塑解剂 DBD

商品名称： 化学塑解剂 DBD

化学名称： 2,2-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物

CAS 登录号： [135-57-9]

物化性质： 分子量为 456.59。主要技术指标参见表 4-84。

表 4-84 化学塑解剂 DBD 性能指标

项　目	性　能
外观	淡黄色或白色粉末
含量/%	≥97
相对密度	1.35～1.39
熔点/℃	136～143
加热减量/%	≤0.30
灰分/%	≤0.30
筛余物(150μm)/%	≤0.5

用途用法：

① 用作天然橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶和顺丁橡胶的高温塑解剂，使用温度宜在 100℃ 以上，特别适用于高温密炼加工。对胶料的物性和老化性能无影响。

② 低毒，无污染，不易喷霜，易溶于氯仿和乙醇，溶于丙酮、苯和其他有机溶剂，不溶于水、汽油。具有很好的贮存稳定性。

③ 在塑炼开始时加入胶料中。不受炭黑的影响，可用于炭黑胶的塑炼。

④ 在天然橡胶中的用量为 0.125～0.5 质量份，在合成胶中的用量为 0.75～2 质量份。

4.5.2 塑解剂 HDBD

商品名称： HDBD、A-86、雷那细 11 (Renacit 11)

物化性质： 其组成为 DBD+活性剂+分散剂。主要技术指标参见表 4-85。

表 4-85 HDBD 典型技术指标

外观	DBD 含量/%	灰分/%	105℃×2h 加热减量/%
蓝色圆柱粒或片剂	42±2	28～36	≤2.0

用途用法：

① 用于天然橡胶和合成橡胶，能在塑炼过程中催化分子链的断裂，加入塑解剂 HDBD 能催化分子链的断裂，同时阻止断裂的分子链重新耦合。从而缩短塑炼的时间，减少能耗，降低生产成本，提高生产能力。

② 在高温塑炼和低温塑炼初期加入塑解剂 HDBD，能显著缩短天然橡胶的塑炼的时间，提高生产效率。降低生胶塑炼的能耗，节约生产成本。

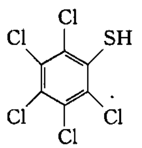
③ 塑解剂 HDBD 是造粒产品，便于自动计量，配合过程不产生粉尘。不会对环境和操作人员产生危害。

④ 一般用量：0.1～0.5 质量份。

4.5.3 化学塑解剂五氯硫酚

商品名称： 化学塑解剂五氯硫酚（PCTP）

化学名称： 五氯硫酚（pentchlorothiophenol）

分子结构： 

分子式： C_6HCl_5S

CAS 登录号： [133-49-3]

物化性质： 分子量为 282.4。主要技术指标参见表 4-86。

表 4-86 五氯硫酚性能指标

外观	熔点/℃	密度/(g/cm³)
有特殊气味的灰色或黄色粉末	200～210	1.83

用途用法：

① 用作天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶的塑炼促进剂，以及含合成橡胶成分较高的废橡胶的再生剂。适用于高温塑炼和低温塑炼，对胶料的物性和老化性能无影响。硫黄可终止其塑解作用。

② 五氯硫酚同硫酸锌溶液反应，生成五氯硫酚锌盐，可用作天然橡胶的塑炼促进剂，高、低温使用均有显著的促进作用，适用于开炼机和密炼机。五氯硫酚锌对硫化胶的物性、老化性能以及气味等均无影响，可用于浅色制品。

③ 五氯硫酚也可与矿物性填料（分散剂）以大约 1∶1 的比例复配，并加入少量有机活化物，即组成五氯硫酚复合物。可用作天然橡胶、顺丁橡胶、异戊橡

胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶等含不饱和键的橡胶的塑解剂，低温下也能有良好的塑解作用。少量硫黄对其塑解作用有终止效应。

4.5.4 塑解剂 SJ-103

商品名称： SJ-103

物化性质： 由五氯硫酚＋活性剂＋分散剂组成。主要技术指标参见表 4-87。

表 4-87 SJ-103 性能指标

项目	性能
外观	具有松节油气味的灰白色粉末
熔点/℃	200～210
密度/(g/cm^3)	2.20
氯含量/%	26～30
硫含量/%	5～6
加热减量(65℃)/%	≤1
灰分/%	43～48
180 目筛余物/%	≤1

用途用法：

① 塑炼时加入塑解剂 SJ-103 对橡胶有塑解作用，适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶（中丙烯腈含量）、顺丁橡胶、丁基橡胶的塑炼，可以提高塑炼效果。

② 在 100～180℃下效果最佳，加入硫黄后化学塑解作用终止。

③ 常规用量为 0.05～0.3 质量份。

4.5.5 化学塑解剂 CPA

商品名称： 波斯特 ZD-8

分子结构： 分子结构较复杂，为有机络合物

物化性质： 由特种金属络合物组成。主要技术指标参见表 4-88。

表 4-88 CPA 典型性能指标

外观	分解温度/℃	水分/%	180 目筛余物/%
灰色或青灰色粉末	≥300	≤2	≤1

用途用法：

① 化学塑解剂 CPA 适用于天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶（中丙烯腈含量）、顺丁橡胶、丁基橡胶的塑炼，能提高塑炼效果，缩短塑炼时间 1/3～1/2。

② 对胶料物理性能无影响。

③ 常规用量为 0.05～2.0 质量份。

4.5.6 复合橡胶塑解剂

商品名称： HTA、ZD-3、ZD-4、AT-S、Aktiplast20

物化性质：由金属络合物和锌皂的复合物组成。主要技术指标参见表 4-89。

表 4-89 复合橡胶塑解剂主要技术指标

外观	熔点/℃	灰分/%
浅色或浅褐色颗粒	95～105	11～15

用途用法：

① 复合橡胶塑解剂既有化学塑解作用又有物理增塑效果，在橡胶的塑炼过程中，可提高塑炼效果，减少塑炼时间，降低能量消耗，在达到同样门尼黏度值的情况下，减少了分子链的破坏（断链），从而可以使橡胶保持较高的物性。

② 兼有增塑和促进分散的功能，在橡胶加工的混炼阶段，可以提高橡胶胶料的流动性，改善填料和其他添加剂在胶料中的分散性，改善加工性能，提高混炼效率。

③ 投料方便准确，分散快速均匀，可减少局部过炼和粘辊的问题，特别适合于密炼机快速塑炼。

参考文献

[1] 石万聪，石志博，蒋平平．增塑剂及其应用．北京：化学工业出版社，2002.

[2] 中国化工学会橡胶专业委员会．橡胶助剂手册．北京：化学工业出版社，2000.

[3] 约翰·萨默 G 主编．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社．2010.

[4] 约翰·迪克 S 主编．橡胶技术：配合与性能测试．游长江，贾德民等译．北京：化学工业出版社，2007.

[5] 王艳秋．橡胶材料基础．北京：化学工业出版社，2006.

[6] Wypych A. Plasticizers Database. Toronto：Chem. Tec，Publishing，2004.

[7] 山西省化工研究所．塑料橡胶加工助剂．北京：化学工业出版社，2002.

[8] 周学良．橡塑助剂．北京：化学工业出版社，2002.

[9] Oriol-Hemmerlin C，Pham QT. Poly 1,3-butylene adipate reoplex&reg as high molecular weight plasticizer for PVC-based cling films-microstructure and number-average molecular weight studied by IH and 13C NMR [J]. Polymer，2000，41：4401-4407.

[10] 石万聪，司俊杰，刘文国．增塑剂实用手册．北京：化学工业出版社，2009.

[11] Hemmerlin C O，Pham Q T. Polymer，2000，41 (12).

[12] 张新民，许春华．中国橡胶助剂工业科技发展报告．北京：中国商业出版社，2009..

[13] 章思规，章伟．精细化学品及中间体手册．北京：化学工业出版社，2004.

[14] 游长江，贾德民，曾幸荣，橡胶工业手册：试验与检验．第 3 版．北京：化学工业出版社，2012.

[15] 于清溪．橡胶原材料手册．第 2 版．北京：化学工业出版社，2012.

第5章　其他橡胶助剂

橡胶工业用助剂除硫化体系助剂、防护体系助剂、补强体系助剂、操作体系助剂、黏合体系助剂及胶乳用助剂外，还有发泡剂、着色剂、增黏剂及消泡剂等特殊用途的助剂。这类助剂在橡胶制品中的用量不大，但对橡胶制品颜色、性能、气味及生产工艺等起重要作用。本章根据这些助剂所起的作用，简要分述如下。

5.1　发泡剂

发泡剂是用于橡胶、塑料等高分子材料中以制成海绵状制品的化学品。凡不与高分子材料起化学作用，并能在特定条件下产生无害气体的物质，都能用作发泡剂。发泡剂要求无毒或低毒，分解温度适宜，易于在高分子材料中分散及发气量大。按化学组分，发泡剂分为无机和有机两大类；按所产生的气体，分为氮气和二氧化碳气两大类。橡胶工业多采用有机类发泡剂。

有机发泡剂主要包括以下几种：①偶氮化合物，如偶氮异丁腈、偶氮二异丁腈等；②磺酰肼类化合物，如苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼等；③亚硝基化合物，如发泡剂H等；④脲基化合物，如尿素、对甲苯磺酰基脲等。

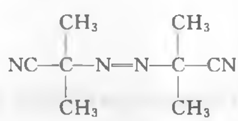
无机发泡剂主要有碳酸铵、碳酸钠、碳酸氢钠、氯化铵和亚硝酸钠等。这类发泡剂除用于生产皮球类等少量空心制品外，现已不再大量使用。

5.1.1　发泡剂AZDN

商品名称： 发泡剂AZIB或AZDN

化学名称： 偶氮二异丁腈（AZDN）

分子结构：



CAS登录号：［135-88-6］

物化性质： 白色结晶粉末，相对密度1.11。103℃时熔融并分解，分解时产生氮和四甲基丁二腈（有毒），发气量为$130cm^3/g$，纯度＞98%，灰分＜0.01%，真空失重＜8%，酸度＜0.1%，氢化偶氮化合物含量＜1%。本品不溶

于水和丙酮；溶于酮类、醇类、醚类、氯代烃、甲苯和苯胺等。贮存稳定性好，分解温度低，在 80℃下和紫外光照射下就分解。由于本品及其分解产物均具有一定的毒性，故限制了它的用途，使用时必须通风。在胶料中易分散。

制造方法： 本品是用丙酮、氰化钾与硫酸肼反应，生成亚肼基二异丁腈，然后在含水的介质中用氯气氧化而制得。

用途用法： 用作橡胶、塑料的微孔海绵发泡剂，因本品不污染、不变色，可用于彩色橡胶、塑料制品，但不宜用于食品用橡胶和塑料制品。一般用量为质量分数 1%～5%，因本品有延迟硫化的作用，应适当增加促进剂的用量。本品分解温度低，应采用适当的操作温度。

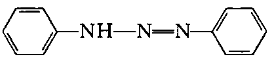
安全事项： 因本品的分解产物含有毒物质，故整个操作过程都应有良好通风，贮存橡胶、塑料制品的仓库也应通风良好。

5.1.2 重氮氨基苯

商品名称： 重氮氨基苯（Diazoamino benzene）

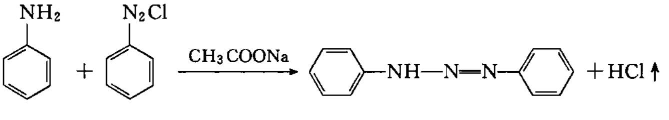
化学名称： 重氮氨基苯；偶氮氨基苯；二氮二苯（DAB）

分子结构：



物化性质： 金黄色有光泽的鳞状结晶，有特殊气味，熔点 96～98℃，相对密度 1.17。分解温度：在空气中 103℃，在塑料中 95～100℃。标准发气量 115mL/g。易在天然橡胶和氯丁橡胶中溶解。溶于乙醇、乙醚，不溶于水。贮存稳定。无毒。在酸性介质中会在较低的温度下分解。

制造方法： 将苯胺、氯化偶氮苯按质量比 1∶1.46 的配比投入反应釜中，再加水搅拌溶解后，加入适量乙酸钠为催化剂，升温至 35℃，搅拌下反应 1h，然后加热升高温度至 65℃再反应 6h。反应过程中生成的氯化氢气体用水吸收，可得副产盐酸。反应液静置 10h 后加入氯化钠进行盐析，使偶氮氨基苯析出，再经过滤、低温干燥，即得成品。



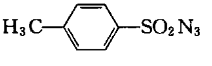
5.1.3 其他发泡剂

5.1.3.1 发泡剂 TSAZ

商品名称： 发泡剂 TSAZ（toluene-psulfonyl azide）

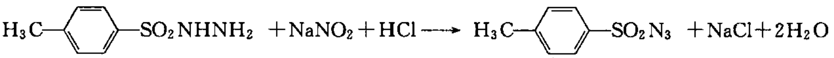
化学名称： 对甲苯磺酰叠氮（toluene-psulfonyl azide）

分子结构：



CAS 登录号： [941-55-9]

制造方法： 本品是由对甲苯磺酰肼与亚硝酸钠和盐酸反应而制得。反应式如下。



物化性质： 淡橙色液体，熔点约为 20℃，分解温度为 137℃，在 170℃恒温下的发气量为 $220cm^3/g$，水分为 0.11%左右，pH 值为 4。商品中有 80%对甲苯磺酰叠氮加 20%表面活性剂和填充剂作发泡剂出售，它是奶油色膏状物，分解温度为 140℃，在 170℃恒温下的发气量为 $169cm^3/g$。本品在 0℃时凝固，有特殊气味，但不影响制品的发泡。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的发泡剂，孔径微细而均匀，常用于胶鞋底和雨衣等橡胶制品。用量为质量分数 1%～5%，本品易分散。

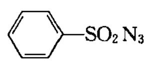
安全事项： 本品有一定的毒性，不可与皮肤接触，如已接触，须立即用肥皂水冲洗。

5.1.3.2 发泡剂 SAZ

商品名称： 发泡剂 SAZ（sulfonyl azide）

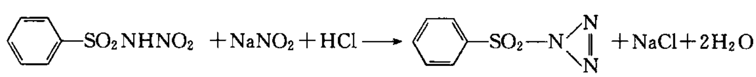
化学名称： 苯磺酰叠氮（sulfonyl azide）

分子结构：



制造方法： 由苯磺酰肼与亚硝酸钠和盐酸反应而制得。

反应式：



物化性质： 油状液体，沸点 95～97℃，分解温度 160℃，分解产生氮气，发气量 $131.6cm^3/g$。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的发泡剂，常用于胶鞋底等橡胶制品。可用于硅橡胶海绵制品。用量为质量分数 1%～5%，本品易分散。

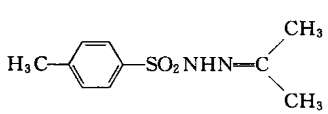
安全事项： 叠氮类发泡剂是可燃性的，而且对振动敏感，因此贮存、使用时都应小心，避免爆燃和剧烈分解。

5.1.3.3 发泡剂 TSAH

商品名称： 发泡剂 TSAH（toluene-*p*-sulfonyl acetone hydrazone）

化学名称： 对甲苯磺丙酮腙（toluene-*p*-sulfonyl acetone hydrazone）

分子结构：



制造方法： 本品是由对甲苯碳酰肼与丙酮缩合而制得。

物化性质： 分解温度为 135℃，比对甲苯磺酰肼高 25℃左右，因此，稳定性

好，发气量为 150cm³/g。

用途用法： 本品的用途和用法与对甲苯磺酰肼一样，因其稳定性好，可替代对甲苯磺酰肼发泡剂。

5.1.3.4 对甲苯磺酰丙酮腙和硫脲的混合物

商品名称： 对甲苯磺酰丙酮腙和硫脲的混合物（mixture of toluene-p-sulfonyl acetone hydrazone and thiourea）

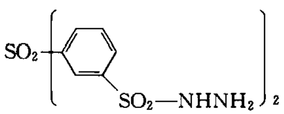
物化性质： 细微白色粉末，相对密度 1.61。分解温度 135℃左右，在 170℃油浴中的发气量为 150cm³/g，但在 120℃开始分解，直至 160℃，而在 135℃左右分解生成的气体最多。本品在通常条件下贮存稳定性优良，但必须与热源隔绝。本品及分解产物均无毒性。

用途用法： 与对甲苯磺酰肼相比，它的分解温度高而且分解强烈，最适宜用作胶鞋海绵胶底的发泡剂。用量为质量分数 1%～5%，本品对硫化有促进作用，因此可少用或不用硫化促进剂。本品不宜与发泡剂 H 并用，否则制品中不仅遗留不良气味，而且混炼时易使胶料发生焦烧，这点与其他肼类发泡剂相似。

5.1.3.5 3,3-二磺酰肼二苯砜

化学名称： 3,3-二磺酰肼二苯砜（diphenyl sulfon-3,3-disulfonyl hydrazide）

分子结构：



物化性质： 白色结晶粉末。熔点 147℃。分解温度 155～165℃，发气量 276cm³/g。溶于稀无机酸、碱，不溶于水。加入碱金属的氧化物或氢氧化物可降低其分解温度。

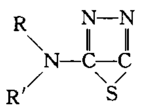
用途用法： 用作聚氯乙烯和聚乙烯的发泡剂，用量为质量分数 0.5%～5%。

5.1.3.6 发泡剂 TR

商品名称： 发泡剂 TR（thiatriazde derivative）

化学名称： 噻三唑衍生物（thiatriazde derivative）

分子结构：



制造方法： 本品是由相应的硫代氨基脲经亚硝化而制得。

物化性质： 这类发泡剂是 5-(N',N''-二取代的氨基)-1,2,3,4 噻三唑，R 和 R′可以是相同或不同的脂肪族、脂环族或芳香族基团，氨基的氮原子也可以形成一个至少含有一个其他杂原子的杂环，如吗啉基团。随着取代基的不同，这类发泡剂的分解温度很广，51～162℃。分解时放出氮气，同时产生少量的硫，对硫黄硫化的橡胶是有益的。与叠氮化合物不同的是，它们分解氮时较缓慢，易于

控制。

德国 Bayer 公司的 Porofor TR 是 5-氨基-1,2,3,4-噻三唑的吗啉衍生物，分解温度为 112℃，发气量 $130cm^3/g$。

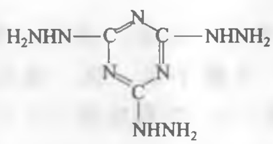
用途用法： 用作橡胶、塑料等高分子材料的发泡剂。

5.1.3.7 二肼基三嗪

商品名称： 发泡剂 THT（trihydrazinotriazime）

化学名称： 二肼基三嗪（trihydrazinotriazime）

分子结构：



制造方法： 由三聚氯氰或三聚氰酰胺与肼反应而制得。

物化性质： 无色结晶体，熔点 287℃，分解温度 235～386℃，发气量 180～$200cm^3/g$。溶于无机酸，微溶于碱液，不溶于水。贮存稳定，不燃。

用途用法： 用作聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯合成纤维以及硅橡胶等的发泡剂，用量为质量分数 0.1%～5%，可与碳酸氢钠并用。

5.1.3.8 锌-氨络合物

化学名称： 锌-氨络合物（zinc-ammonium complex）

物化性质： 白色粉末，相对密度 2.8，加热分解。产生细微规则结构的海绵，发泡可达 900%，在低发泡时，可制得闭孔海绵制品，不变色、不污染，并能代替部分氧化锌。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的发泡剂，用量为质量分数 1%～7%。

5.2 着色剂

使塑料、橡胶和纤维制品获得颜色而加入的物质，统称为着色剂。着色剂按其成分可分为无机颜料、有机颜料和染料三大类。

无机颜料通常为一种有色材料，既不溶于水，也不溶于油或树脂，分散性较差，制品着色后不透明。但其耐热、耐光性能好，遮盖力强，耐溶剂性能优良，有机颜料为不溶于水和油的有色物质，在塑料和橡胶中呈微粒分散，由表面遮盖着色。有机颜料在塑料着色中占主导地位。

染料大多能溶于水或有机溶剂中，其不但能使被染物表面有着色现象，而且还可深入被染物内部，染料中所含有的带色基团使被染物带色。

有机颜料和染料具有品种多、色泽鲜艳、着色力强、透明性好及用量少等优点，但一般耐热、耐有机溶剂性能较差。

着色剂不仅可赋予塑料、橡胶和纤维制品漂亮的色彩，增进美观，而且某些

着色剂还可提高制品的耐候性，延长制品的使用寿命；有的着色剂还能改变制品的光学性能或电气性能，使制品具有特殊用途。

5.2.1 无机着色剂

5.2.1.1 钛白粉

商品名称：钛白粉（titanium dioxide）

化学名称：二氧化钛（titanium anhydride）

分子式：TiO_2

CAS 登录号：[1317-80-2]

物化性质：白色粉末，无臭、无味、无毒。相对密度 3.84～4.25，熔点 1580℃，折射率 2.55～2.70。不溶于水、碱、有机溶剂和油。纯度≥97%，水溶物≤0.5%，水溶物 pH 值 6～8，加热减量≤0.5%，铁≤0.5%，基本着色力 105%，100 目筛全过。

用途用法：一般用作白色和彩色橡胶制品。用量为 0.5～10 质量份，最高用量可达 40 质量份，对胶料硫化速率无影响，本品在硅橡胶中有补强作用。如需制备纯白制品，宜加入少量群青。本品制作的橡胶制品对光老化、变色及化学药品的稳定性较好。

安全事项：为使制品保持良好的耐老化性能，应注意铜、锰、铁等有害金属的含量。

5.2.1.2 立德粉

商品名称：立德粉（lithopone）

化学名称：锌钡白（lithopone）

分子式：$ZnS \cdot BaSO_4$

CAS 登录号：[1345-05-7]

物化性质：本品是硫化锌和硫酸钡的混合物，白色粉末，相对密度 4.1～4.3，折射率为 2。不溶于水。本品与酸作用分解放出硫化氢。长期日晒能变色，但放在暗处仍恢复原色。锌化合物（以硫化锌计）≥28%；水溶物≤0.5%。加热减量≤0.3%。基本配方的着色力≤105%。

用途用法：用作橡胶制品的白色着色剂。用量一般为 5～40 质量份，有一定补强作用，可用作填料。遮盖力较氧化锌强，但次于二氧化钛，耐晒性能较差，制品曝晒后有泛黄现象。本品在橡胶内不易分散，应充分混炼。

安全事项：应注意铜、铁、锰等有害金属的含量。

5.2.1.3 色素炭黑

商品名称：色素炭黑（color black）

CAS 登录号：[1333-86-4]

用途用法：炭黑是塑料的最主要黑色颜料，作为着色剂使用的炭黑一般是槽法炭黑，粒径为 15～300nm，比表面积 90～200m^2/g，黑色度 70～90，pH 值

4.5～8.0。炭黑的遮盖力大，着色性强，具有极高的耐光性，可单独使用，也可用于拼配咖啡色或灰色等。炭黑无毒，可用于与食品接触的制品。在橡胶工业中，炭黑是黑色制品的补强填充剂。

5.2.1.4　锌白

商品名称： 锌白（zine white）

化学名称： 氧化锌（zine oxide）

分子式： ZnO

CAS 登录号： [1314-13-2]

物化性质： 同无机活性剂氧化锌。

用途用法： 本品用作橡胶制品白色着色剂时，着色力较钛白粉和锌酸白低。配合量高达 6 质量份时才开始变白。

5.2.1.5　硫化锌

商品名称： 闪锌矿（sphalerite）

化学名称： 硫化锌（zinc sulfide）

分子式： ZnS

CAS 登录号： [1314-98-3]

物化性质： 纯白色粉末，相对密度 4.0～4.1。

用途用法： 白色着色剂。用量 10～30 质量份，遮盖力大，对热和光稳定性良好，但耐酸性差。硫化胶长期存放不变色。

5.2.1.6　铬黄

商品名称： 铬黄（chrome yellows）

化学名称： 铬酸铅（lead chrome yellow）

CAS 登录号： [7758-97-6]

物化性质： 化学成分为铬酸铅或碱铬酸铅与硫酸铝等不溶性盐的混合晶体。柠檬黄色至橘黄色粉末，有毒，相对密度 5.6～6.0。不溶于水和油，可溶于无机酸和碱。纯度（铬酸铅）≥90%；水溶物≥0.3%；水溶物 pH 值 6～8；加热减量≤0.5%；基本配方着色力（100±5)%；100 目筛余物≤0.05%。

用途用法： 用作橡胶制品的黄色着色剂。着色力及遮盖力从柠檬黄色至橘黄色相继增加，耐晒性也有同样趋势。在橡胶制品中多采用中铬黄和深铬黄两种作黄色制品及绿色制品提色用，本品遇硫酸立即变黑，在制品硫化期间及久晒时也有变黑之虑，因此不能与锌钡白及群青并用，也不宜用于高温硫化。混炼时应先使本品分散均匀，然后再加硫黄，以免影响色泽。

5.2.1.7　锌黄

商品名称： 锌黄（zinc yellows）

化学名称： 锌铬黄（zinc chrome）

分子式： $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$～$ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$

CAS 登录号：[37300-23-5]

物化性质：一般为柠檬黄色粉末，因原料及纯度不同，色泽从黄色至浅樱红色不等。相对密度 3.43。温度达 150℃，不致分解变色，耐晒性能优良。易溶于酸和碱，能部分溶于水。

用途用法：用作橡胶制品的黄色着色剂。着色力及遮盖力较铬黄稍低。本品不受硫化氢影响，对硫化稳定。与群青并用可得不同色泽的锌绿。

5.2.1.8 氧化铁黄

商品名称：铁黄（iron yellow）

化学名称：氧化铁黄（yellow iron oxide）

分子式：$FeO(OH) \cdot nH_2O$

CAS 登录号：[51274-00-1]

物化性质：针状黄色粉末。通常为一水化合物，实际上由于生产方法与操作条件不同，水合程度也不尽相同。耐热温度 120℃，加热时脱水变色，逐渐生成氧化铁红。耐光、耐碱、耐污浊气体及耐大气影响极强，耐酸性差，能被热浓强酸溶解，不溶于水和有机溶剂。加热减量≤1.0%，水溶物≤0.5%。基本配方着色力（100±5)%，100 目筛全过。

用途用法：用作橡胶制品的黄色着色剂，着色力与铬黄相同，遮盖力比任何其他黄色颜料（包括有机颜料）都高。在橡胶中不迁移，不喷霜。用于 140℃以上硫化时，橡胶制品的颜色有变深的趋势。本品对制品的耐老化性能有所降低。

5.2.1.9 镉黄

化学名称：镉黄（cadmium yellow）

分子式：CdS

CAS 登录号：[68859-25-6]

物化性质：柠檬黄色至橘黄色粉末，色泽依晶格结构及聚集结构而异。耐晒、耐热性能优良。溶于酸，极易溶于氨水，不溶于水和有机溶剂。

用途用法：用作橡胶制品的黄色着色剂。遮盖力强，颜色鲜艳。耐硫化氢性能优良，制品硫化时不变色，制品耐曝晒。

5.2.1.10 镉钡黄

化学名称：镉钡黄（cadmium and barium yellow）

分子式：$CdS \cdot BaSO_4$

物化性质：黄色粉末，性质与镉黄类似、耐晒、耐热、耐碱性优良，耐酸性差。

用途用法：用作橡胶制品的黄色着色剂。在橡胶中的分散性能较镉黄好，制品硫化时不变色。

5.2.1.11 氧化铁红

化学名称：氧化铁红（red iron oxide）

分子式：Fe_2O_3

CAS 登录号：［1332-37-2］

物化性质：一般为红色粉末。相对密度 5.0～5.25。耐晒、耐热、耐大气影响、耐污浊气体、耐碱性能优良。不溶于水和有机溶剂，在浓酸中只有在加热情况下才能逐渐被溶解。纯度≥96%，加热减量≤1.0%，水溶物≤0.4%，水溶物 pH 值 5～7，盐酸不溶物≤0.5%，锰含量≤0.017。基本配方着色力（100±5)%，100 目筛余物≤0.05%。

用途用法：用作橡胶制品的红色着色剂，着色力高，遮盖力强，与锌钡白并用时，制品的色泽较鲜艳。一般用于胶管和胶板及硅橡胶制品。一般用量为 3～5 质量份，本品能提高橡胶与金属的黏合力，适于硬质橡胶与金属结合的制品，能提高硬质橡胶的软化点。本品稍有补强作用。

5.2.1.12 镉红

化学名称：镉红（cadmium red）

分子式：$CdS \cdot xCdSe$

CAS 登录号：［58339-34-7］

物化性质：化学成分为硫化镉与硒化镉的混合物。火红色粉末，色彩极鲜艳。无毒。相对密度 4.8，折射率 2.5。耐晒、耐热、耐碱性能优良。不溶于水、有机溶剂、酸和碱。

用途用法：橡胶制品的红色着色剂，价格较高，一般多用于硬质橡胶制品。本品遮盖力较强，不受硫化氢的影响。一般用量为 1～3 质量份。

5.2.1.13 硫化汞

商品名称：硫化汞（mercuric sulfide）

分子式：HgS

CAS 登录号：［13766-44-4］

物化性质：浅橙红色至深红色粉末。有毒。相对密度 8.0～8.2。能溶于强酸、硫化钾、硫化钠，不溶于水和有机溶剂。

用途用法：红色着色剂，色泽鲜艳，透明度高，但价格高，应用不广。硫化时不变色，一般用量 3～5 质量份。

安全事项：本品有毒，应注意防护。

5.2.1.14 三氧化二铬

商品名称：氧化铬绿（chromium oxide）

化学名称：三氧化二铬（chromium oxide green）

分子式：Cr_2O_3

CAS 登录号：［1308-38-9］

物化性质：无定形蓝绿色粉末。无毒。相对密度 4.26～5.21。耐热性优良。微溶于酸，不溶于有机溶剂。

用途用法：绿色着色剂。色暗绿，不鲜艳。一般用于硬质橡胶制品。在模压和蒸汽硫化中颜色稳定，本品对硫化无影响，但须混炼均匀。

5.2.1.15 群青

商品名称：群青（ultramarine blue）

分子式：$Na_6Al_4Si_6S_4O_{20}$

CAS 登录号：[57455-37-5]

物化性质：化学成分大概为含有多硫化钠而具有特殊结构的硅酸铝。蓝色粉末。折射率 1.5～1.54，耐晒、耐碱性能优良，耐热性也好（300℃以下）。对酸和大气的作用不稳定，易变色。不溶于有机溶剂。加热减量≤0.7%；水溶物≤1.5%；水溶物 pH 值为 6～8；游离硫≤0.3%；基本配方着色力（105±5)%；100 目筛剩余物≤0.05%。

用途用法：橡胶制品常用的蓝色着色剂，在白色胶料使用时有提色作用，可清除胶料的黄光。本品不适于耐酸橡胶制品。一般用量为 0.5～1.5 质量份，用量较大时对硫化速率有影响。

5.2.1.16 普鲁士蓝

商品名称：普鲁士蓝、华蓝（prussian blue、Chinese blue）

化学名称：亚铁氰化物（ferric ferro cyanide）

分子式：$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$

CAS 登录号：[14038-43-8]

物化性质：主要由亚铁氰化铁组成。深蓝色粉末，因成分不同，色彩从带铜色闪光的暗蓝色到亮红色不等。耐晒性能优良，耐热性能一般，在 120℃以下稳定，在较高的温度下变暗，一般在 170℃以上失水分解或燃烧放出氨和氢氰酸。耐弱酸，不耐碱。不溶于水、乙醇和乙醚。

用途用法：蓝色着色剂，着色力高，透明度好。本品也可作白色胶料提色用。一般用量为 0.5～1.5 质量份。因耐性差，受热时着色力下降，仅用于低温硫化的橡胶制品。

5.2.1.17 铝粉

商品名称：银粉、铝粉（aluminium powder）

化学名称：铝（aluminium）

化学成分：金属铝细粉。为保持光泽，避免因氧化着火，制造时常加入少量硬脂酸或甘油。

CAS 登录号：[7429-90-5]

用途用法：用作橡胶制品的着色剂。

本品在天然橡胶、合成橡胶中加入 1～2 质量份时可赋予制品以银灰色。如与黄色油溶性染料并用，制品呈金黄色；如先经染色后再添加到胶料中，可得蓝、绿、粉红、紫色，特别适用于合成橡胶。无论着色与不着色，均可用于胶乳。

安全事项：由于胶乳中有氨，有与铝粉产生化学反应的危险。

5.2.1.18 炭黑

商品名称：炭黑（carbon black）

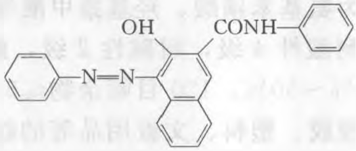
用途用法：在灰色橡胶制品中用量为 1 质量份以下。在黑色制品中用量为 5 质量份以上。

5.2.2　有机着色剂

5.2.2.1　3132 (808) 大红粉

商品名称：3132（808）大红粉（red powder）

分子结构：



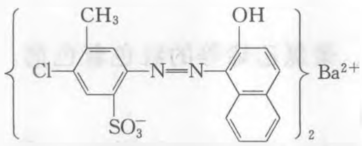
物化性质：鲜红色粉末，色泽鲜艳。耐晒坚牢度 6～7 级，耐热温度 120～130℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，水渗性 2 级，石蜡渗性 1 级，油渗性 3 级。吸油值（40±5）%。与硫黄加热变色温度>110℃。

用途用法：橡胶、胶乳、涂料、文教用品等红色着色剂。着色力甚强，遮盖力也高。本品耐晒、耐酸、耐热水性能较好。本品可用于氯丁橡胶。用量一般为 1～3 质量份。因耐热性较差，主要用于低温硫化橡胶制品。

5.2.2.2　5302 橡胶大红 LC

商品名称：5302 橡胶大红 LC（lake red LC）

分子结构：



（酸性介质中制备）

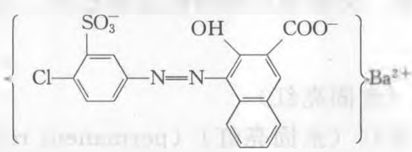
物化性质：红色粉末，着色力高，无迁移性。耐光性 5 级，耐热性 160℃，耐酸性 4 级，耐碱性 2 级，水渗性 4 级，耐油性 5 级，耐乙醇性 2～3 级，吸油值 45%～50%，120 目筛余物≤5%。

用途用法：橡胶、胶乳、油墨、文教用品等用红色着色剂，着色力较橡胶大红 LG 高。用量为 0.5～2 质量份，150℃以下硫化不变色。

5.2.2.3　3105 橡胶大红 LG

商品名称：3105 橡胶大红 LG（rubber scarlet LG）

分子结构：



物化性质：耐光性 5 级，耐热性 140℃，耐酸性 3～4 级，耐碱性 4 级，耐

水性 4 级，耐油性 4～5 级，耐石蜡性 5 级，吸油值（40±5)%。120 目筛余物≤5%，水溶物≤2%。

用途用法：用于橡胶、塑料制品的红色着色剂。

5.2.2.4 5301 橡胶大红 LCN

商品名称：5301 橡胶大红 LCN (rubber scarlet LCN)

分子式：$C_{34}H_{24}C_{12}N_{4}O_{8}S_{2}Ba$

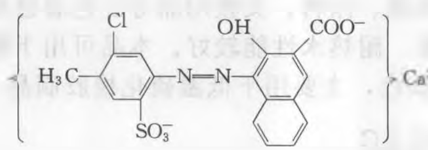
物化性质：化学成分为氨基苯磺酸、羟基萘甲酸等偶合而成的钡盐。耐光性 4～5 级，耐热性 160℃，耐酸性 4 级，耐碱性 2 级，耐水性 4 级，耐油性 3 级，耐乙醇性 3 级，吸油值 45%～50%，120 目筛余物≤5%。无迁移性。

用途用法：大量用作橡胶、塑料、文教用品等的红色着色剂。

5.2.2.5 永固红 F5R

商品名称：永固红 F5R (permanent red F5R)

分子结构：



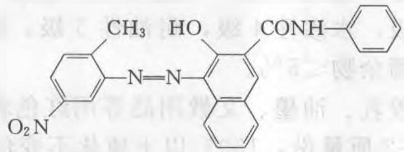
物化性质：红色粉末，耐光性 5 级，耐热性 140℃，耐酸性 2～3 级，耐碱性 2 级，耐水性 2 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 1～2 级。吸油值（50±5)%。

用途用法：用作橡胶、聚氯乙烯等的红色着色剂。

5.2.2.6 3117 颜料亮红

商品名称：3117 颜料亮红 (pigment brillant red)

分子结构：



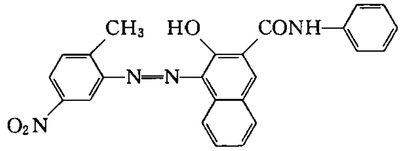
物化性质：亮红色粉末，耐光性 5 级，耐热性 60℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐油性 4 级，耐水性 4 级，耐石蜡性 5 级。60 目筛余物 5%，吸油值 45%～55%，水溶物≤1.5%，与硫黄加热变色温度>110℃。

用途用法：用作油墨、文教用品等的红色着色剂。主要用于低温硫化的橡胶制品。

5.2.2.7 3149 永固红（永固亮红）

商品名称：3149 永固红（永固亮红）(permanent rot F4R)

分子结构：



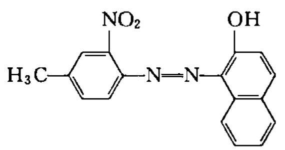
物化性质： 红色粉末，耐光性 5 级，耐热性 90℃，耐酸性 5 级，耐碱性 4 级，耐水性 5 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 4 级，吸油值（50±5)%。60 目筛余物≤6.0%，水溶物≤1.5%。

用途用法： 用作橡胶、油墨、喷漆、人造革、文教用品等的红色着色剂，遮盖力较好。一般用于低温硫化的橡胶制品，但在一般硫化温度下（如 148℃）硫化后的制品颜色也无多大变化。

5.2.2.8　3138 (1207) 甲苯胺红

商品名称： 3138（1207）甲苯胺红（permanent red F，hansarot B)

分子结构：



CAS 登录号：［2425-85-6］

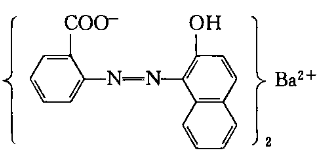
物化性质： 黄光红色粉末，耐光性≥6 级，耐热性 120℃，耐胺性 3 级，耐碱性 3 级，耐水性 3 级，耐石蜡性 1～2 级；耐油性 1～2 级，吸油值 35%～50%。40 目筛余物≤5%。

用途用法： 涂料、油墨、橡胶、胶乳用红色着色剂，着色力强、遮盖力较高，胶料硫化后色泽鲜艳。适于低温硫化和模压硫化，硫化胶耐晒性能良好，但在沸水中渗色、迁移性差，本品能加快硫化速率，使用时需注意。

5.2.2.9　1024 色淀红 D（金光红 D)

商品名称： 1024 色淀红 D（金光红 D)（lake red D)

分子结构：



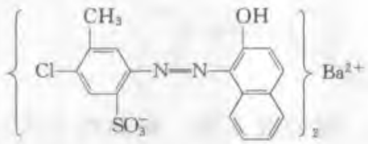
物化性质： 蓝光桃红色粉末，耐光性较差，耐热、耐酸、耐碱、耐溶剂性能良好。

用途用法： 红色着色剂，可用于模压硫化，在橡胶中不迁移，在苯和水中不渗色，在汽油中渗色性较差。

5.2.2.10　3110 金光红 C

商品名称： 3110 金光红 C（lake red C)

分子结构：



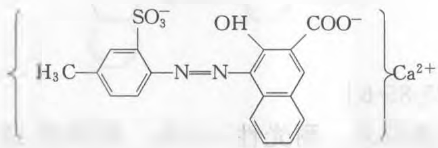
物化性质：红色粉末，耐光性 4 级，耐热性 130℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 3～4 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 3～4 级。吸油值≤55%。60 目筛余物≤5%，水溶物≤3.5%。

用途用法：用作橡胶、油墨、文教用品等的红色着色剂。着色力较强，透明度较好，遮盖力低。适于模压硫化，在蒸汽硫化中颜色有扩散作用，在胶乳中稍有迁移现象。制品耐晒性及在水和汽油中渗色性较差，在苯中的渗色性较好，可用于不受长时间日晒的橡胶制品。

5.2.2.11 立索尔宝红 BK

商品名称：立索尔宝红 BK（litholrubin BK）

分子结构：



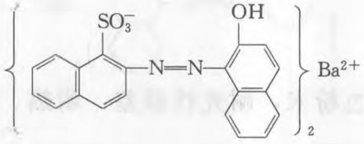
物化性质：紫红色粉末。耐晒坚牢度 5 级，耐热温度 150℃，耐酸性 4 级，耐碱性 5 级，耐水性 5 级，耐油性 4 级，与硫黄加热变色温度＞150℃。

用途用法：用作橡胶、胶乳的紫红色着色剂，着色力较强，透明性也好。适用于橡胶模型制品。在天然橡胶中使用时，硫化胶耐晒性较差，若以碳酸钙填充胶料，耐晒性能有所改善。本品在胶料中用量为 1 质量份时，对天然橡胶的硫化有促进作用，特别是对 M、DM 和 D 并用体系尤为明显。但对 CZ 和 DM 并用体系，此效益并不显著。

5.2.2.12 3144 (1301) 立索尔大红 BK

商品名称：3144（1301）立索尔大红 BK（litholrot R）

分子结构：



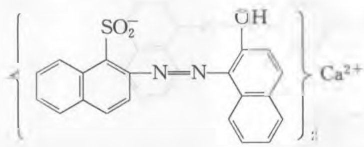
物化性质：红色粉末。耐晒坚牢度 4 级，耐热温度 130℃，耐酸性 3 级，耐碱性 3 级，水渗性 2 级，乙醇渗性 1 级，油渗性 2 级。吸油值（50±5)%。与硫黄加热变色温度＞130℃。

用途用法：用作橡胶、胶乳制品的红色着色剂。用量为 0.5～2 质量份。在橡胶中有轻微的迁移现象。

5.2.2.13　3114立索尔深红

商品名称： 3114立索尔深红（litholrot R）

分子结构：



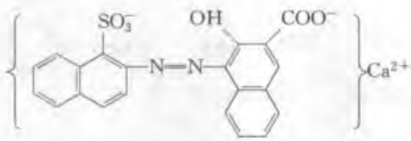
物化性质： 艳蓝光红色粉末，耐光性4级，耐热性130℃，耐酸性4级，耐碱性4级，耐水性4级，耐乙醇性2级，耐石蜡性5级，耐油性4级。吸油值55%。与硫黄加热变色温度>130℃。60目筛余物≤5%。水溶物≤3.5%。

用途用法： 用作橡胶、油墨、文教用品的红色着色剂，有轻微迁移现象。

5.2.2.14　立索尔紫红

商品名称： 立索尔紫红（lithol purplish red）

分子结构：



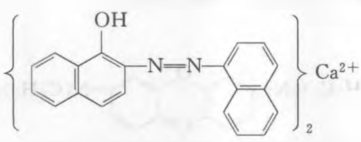
物化性质： 紫红色粉末，耐光性6级，耐热性140℃，耐酸性5级，耐碱性5级，耐水性5级，耐油性4级，耐石蜡性5级，吸油值≤50%，60目筛余物≤5%，水溶物≤3.5%。

用途用法： 紫色着色剂，用于涂料、油墨、塑料、橡胶制品的着色剂。

5.2.2.15　酱紫BLC

商品名称： 酱紫BLC

分子结构：



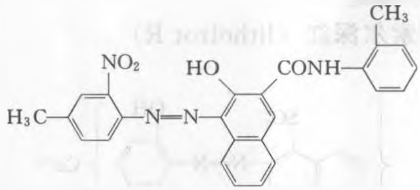
物化性质： 紫红色粉末，耐光性5～6级，耐热性180℃，耐酸性5级，耐碱性3级，耐水性4级，耐油性4级，耐石蜡性5级，200目筛湿筛余物≤0.5%，吸油值(55±5)%，水溶物≤1%。与硫黄加热变色温度>130℃。

用途用法： 用作橡胶、涂料、油墨等的紫色着色剂，用于橡胶模压硫化不变色，有迁移现象，且不易喷霜。硫化胶耐晒性较差，在碱溶液中制品变黄色。

5.2.2.16　甲苯胺紫红

商品名称： 甲苯胺紫红（permanent puplish red）

分子结构：



CAS 登录号：[6535-47-3]

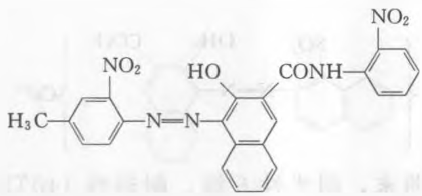
物化性质：紫红色粉末，耐光性 6～7 级，耐热性 140℃，耐酸、碱性均为 5 级，耐水性、耐油性为 4 级，耐石蜡性 5 级，吸油值≤60%，200 目湿筛筛余物≤5%，水溶物≤1%。

用途用法：用于涂料、喷漆、橡胶、涂料印花等紫色着色剂。

5.2.2.17 褐红

商品名称：褐红（brown red）

分子结构：



CAS 登录号：[3564-22-5]

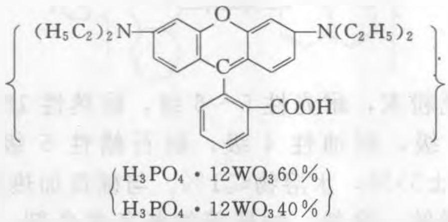
物化性质：褐色。耐晒坚牢度 6～7 级，耐热温度 140～150℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，耐油性 1～3 级。

用途用法：橡胶及油墨用褐色着色剂。

5.2.2.18 耐晒玫瑰红

商品名称：耐晒玫瑰红（hansa rose red）

分子结构：



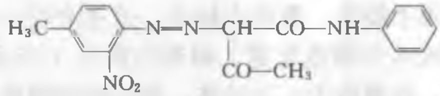
物化性质：艳红光紫色粉末。耐光性中等（4～5 级），耐热性较好。

用途用法：用作橡胶、涂料、油墨等的紫色着色剂。

5.2.2.19 1001 汉黄沙 G（1125 耐晒黄 G）

商品名称：1001 汉黄沙 G（1125 耐晒黄 G）（hansa yellow G）

分子结构：



物化性质：艳黄色粉末。耐光性≥7 级，耐热性 160℃，耐碱性 1 级，耐水性 2 级，耐乙醇性 1～2 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 2 级。吸油值 25%～45%。与硫黄加热变色温度≥140℃，基本配方着色力为（100±5)%。40 目筛余物≤5%，水溶物≤1.5%。

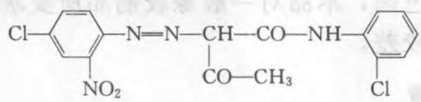
用途用法：黄色着色剂，着色力很高，略具透明性。在天然橡胶胶料中使用时对热空气硫化、蒸汽硫化和模压硫化颜色皆稳定。在橡胶中的迁移性较大，硫化胶颜色耐晒性及在沸水、稀酸中的渗色性均佳，但在碱、苯、汽油中的渗色性较差。本品无毒，可用于文教用品代替铬黄，也可用于天然胶乳。

5.2.2.20　1104 耐晒黄 10G

商品名称：1104 耐晒黄 10G（hansa yellow 10G）

化学名称：2-[(4-氯-2-硝基苯基)偶氮]-*N*-(2-氯苯基)-3-氧代-丁酰胺

分子结构：



CAS 登录号：[6486-23-3]

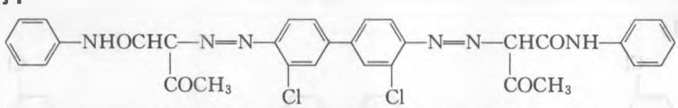
物化性质：艳绿光黄色粉末，耐光性≥7 级，耐热性 140～150℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，耐水性 1～2 级，耐乙醇性 1～2 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 1～2 级，吸油值 25%～45%。本品耐溶剂性能较差。基本配方着色力为（100±5)%，40 目筛余物≤5%，水溶物≤1.5%。

用途用法：用作橡胶、涂料、油墨的黄色着色剂。在天然橡胶料中使用时对热空气、蒸汽和模型硫化颜色皆稳定。在橡胶中的迁移性较大。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸中的渗色性良好，但在溶剂（如乙醇、苯、汽油）中的渗色性差。一般用于不长期经受日晒的橡胶制品。

5.2.2.21　1138 联苯胺黄

商品名称：1138 联苯胺黄（benzidine yellow）

分子结构：



CAS 登录号：[22094-93-5]

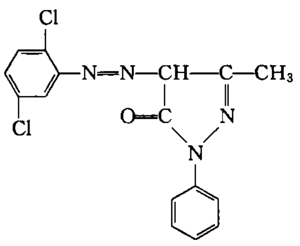
物化性质：正黄色粉末。耐光性 5～6 级，耐热性 170～180℃，耐酸性 1～2 级，耐碱性 1～2 级，耐水性 1～2 级，耐乙醇性 1 级，耐石蜡性 2 级，耐油性 1～2 级。吸油值（50±5)%。

用途用法： 用作橡胶、涂料、油墨等的黄色着色剂，适用于天然橡胶、丁苯橡胶和氯丁橡胶，也可用于胶乳。着色力较高，遮盖力较小，透明性较差。在模压硫化、无模蒸汽硫化及胶乳中颜色稳定。耐热性高于1125耐晒黄G，在硫化条件下也更加稳定。不扩散，在橡胶中也不迁移。硫化胶耐晒性及在沸水、稀酸、稀碱中渗色性良好，但在苯和汽油中的渗色性较差。本品可用于各种橡胶制品。

5.2.2.22 汉沙黄R

商品名称： 汉沙黄R（hansa yellow R）

分子结构：



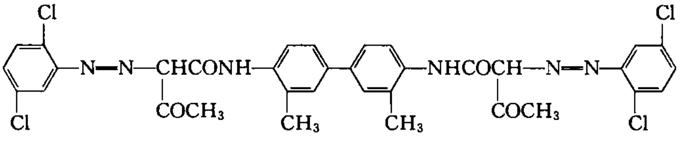
物化性质： 黄色粉末，耐晒性能优良。与硫黄加热变色温度>140℃。

用途用法： 黄色着色剂，本品对一般橡胶制品所要求的耐酸、耐碱、耐热性能均可满足，但耐水性较差。

5.2.2.23 1137永固黄

商品名称： 1137永固黄（permannent yellow）

分子结构：



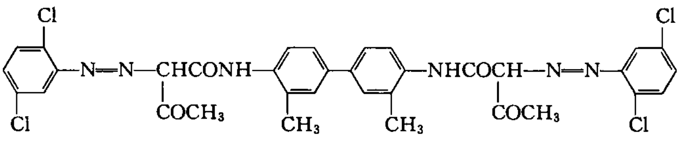
物化性质： 黄色粉末，耐光性6～7级，耐热性200℃，耐酸性3级，耐碱性1级，耐水性1级，耐乙醇性1级，耐石蜡性1级，耐油性1级，吸油值(45±5)%。

用途用法： 用作橡胶、胶乳、塑料、油墨等的黄色着色剂。

5.2.2.24 1116永固黄

商品名称： 1116永固黄（permannent yellow）

分子结构：



物化性质： 黄色粉末，色较暗。耐光性6级，耐热性140℃，耐酸性3级，耐碱性1级，耐水性1～2级，耐乙醇性1级，耐石蜡性1级，耐油性2级。吸

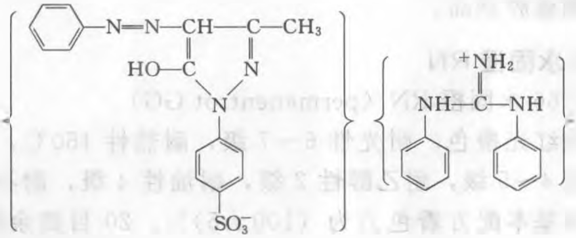
油值（45±5）%。

用途用法： 胶乳、塑料、涂料、油墨用黄色着色剂。

5.2.2.25 1940醇溶耐晒黄CGG

商品名称： 1940醇溶耐晒黄CGG（alchohol solubilised hansa yellow CGG）

分子结构：



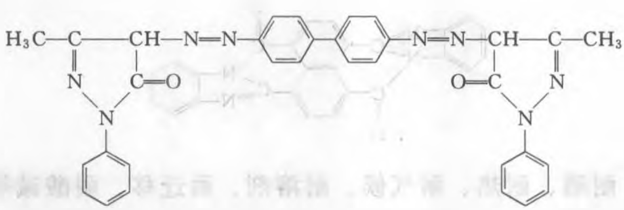
物化性质： 淡黄色粉末，耐光性4～5级，耐热性160℃，耐酸性4～5级，耐碱性2～3级，乙醇（95%）溶解度11g/L。其基本配方着色力为（100±5）%。40目筛余物≤10.0%。

用途用法： 用作橡胶、胶乳、透明喷漆、烘漆、金属箔等的黄色着色剂。

5.2.2.26 1151永固橘黄G

商品名称： 1151永固橘黄G（permanent orange G）

分子结构：



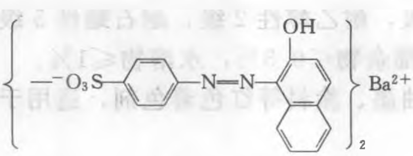
物化性质： 橙色粉末，耐光性5级，耐热性140℃，耐酸性5级，耐碱性4级，耐水性3级，耐乙醇性2级，耐石蜡性5级，耐油性4～5级。吸油值（50±5）%。其基本配方着色力为（100±5）%。60目筛余物≤5%，水溶物≤2%。

用途用法： 用作橡胶、胶乳、涂料、油墨等的橙色着色剂，着色力强，遮盖力高，透明性差。适用于天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶等，在模压及蒸汽硫化中不迁移、不渗色。硫化胶耐晒性及在沸水中的渗色性优良，但在苯、汽油中的渗色性较差。

5.2.2.27 360酸性橘黄色淀（209酸金黄色淀）

商品名称： 360酸性橘黄色淀（209酸金黄色淀）（orange Ⅱ）

分子结构：



物化性质：艳橙至艳红光橙色。耐光性不好（1～2 级），耐热性能优良。与硫黄加热变色温度≥180℃。

用途用法：用作橡胶、塑料、油墨等的橙色着色剂，本品在一般胶料中使用时不易喷出，胶料硫化后仍能保持鲜艳的颜色，硫化胶在沸水稀酸中的渗色性能良好，但在碱和一般有机溶剂（如乙醇、苯、汽油）中的渗色性较差，耐晒性较差，不宜用于耐晒橡胶制品。

5.2.2.28 2166 永固橙 RN

商品名称：2166 永固橙 RN（permanentrot GG）

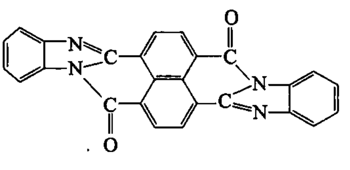
物化性质：艳红光橙色。耐光性 6～7 级，耐热性 150℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 4～5 级，耐乙醇性 2 级，耐油性 4 级，耐石蜡性 5 级。吸油值（35±5)%。其基本配方着色力为（100±5)%。20 目筛余物≤5%，水溶物≤1.5%。

用途用法：用作橡胶、涂料、油墨、文教用品等的橙色着色剂。着色力强，遮盖力和透明性一般，在橡胶中加热时有迁移现象。

5.2.2.29 还原艳橙 GR

商品名称：还原艳橙 GR（vat brilliant orange GR）

分子结构：



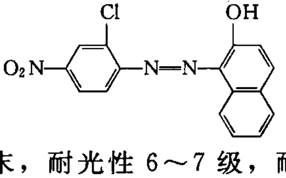
物化性质：耐晒、耐热、耐气候、耐溶剂、耐迁移、耐酸碱等性能均好，是优良的着色剂。

用途用法：用于色彩鲜艳的橡胶制品。

5.2.2.30 3106 银珠 R

商品名称：3106 银珠 R（permanentrot R）

分子结构：



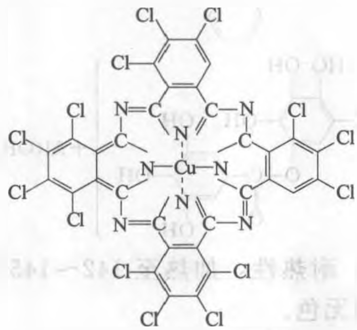
物化性质：黄光红色粉末，耐光性 6～7 级，耐热性 100℃，耐酸性 5 级，耐碱性 5 级，耐水性 1 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 5 级，耐油性 4 级，吸油值(30±5)%。200 目湿筛筛余物≤0.5%，水溶物≤1%。

用途用法：橡胶、油墨、涂料等红色着色剂，适用于海绵橡胶制品，加热时有迁移现象。

5.2.2.31 酞菁绿 G

商品名称： 酞菁绿 G（pigment green G）

分子结构：



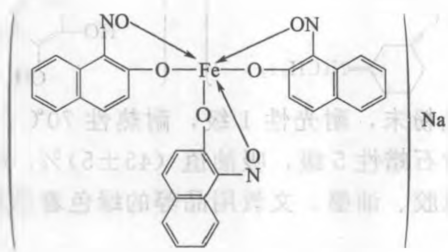
物化性质： 艳绿色粉末。耐晒牢度 8 级，耐热温度 200℃，耐酸性 1 级，耐碱性 1 级，水渗性 1 级，乙醇渗性 1 级，石蜡渗性 1 级，油渗性 1 级，吸油值 (40±5)%。与硫黄加热变色温度≥130℃。

用途用法： 用作橡胶、胶乳制品的绿色着色剂，着色力强，透明性差。在天然橡胶中使用时对热空气、蒸汽和模压硫化颜色稳定性良好。在橡胶中不迁移。

5.2.2.32 5952 颜料绿 B

商品名称： 5952 颜料绿 B（pigment green B）

分子结构：



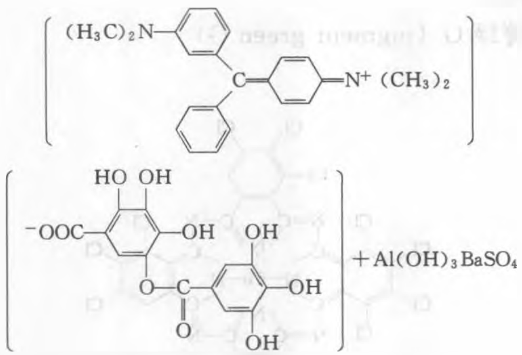
物化性质： 深绿色粉末。耐光性 7～8 级，耐热性 180℃，耐酸性 1 级，耐碱性 2 级，耐水性 2～3 级，耐乙醇性 2 级，耐石蜡性 1 级，耐油性 1 级。与硫黄加热变色温度≥150℃。

用途用法： 用作橡胶、塑料、涂料、水泥等的绿色着色剂。透明性良好。用于橡胶时，适于模压硫化和蒸汽硫化，也可用于胶乳胶料，在胶料中没有迁移现象。用本品着色的天然橡胶制品耐晒性及在汽油、稀酸、稀碱中的渗色性均佳，在苯中的渗色性较差。可用于各种类型的橡胶制品。

5.2.2.33 5001 橡胶绿 2B

商品名称： 5001 橡胶绿 2B（5001 rubber green 2B）

分子结构：



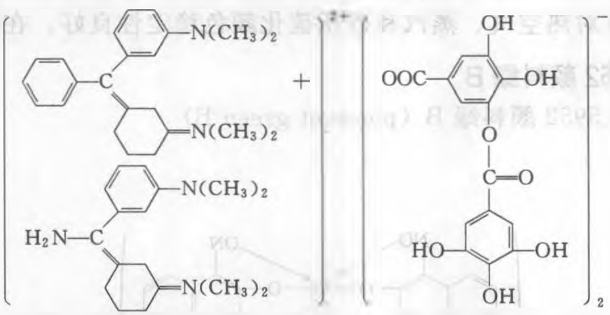
物化性质：绿色粉末。耐热性：加热至 142～145℃，2h 后色粉稍深。耐油性：24h（10～20℃）渗圈无色。

用途用法：橡胶专用绿色着色剂。

5.2.2.34 5229 碱式品绿色淀

商品名称：5229 碱式品绿色淀（5229 salt base malachite green lake）

分子结构：



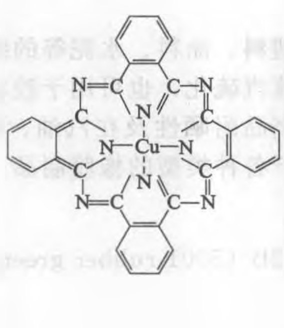
物化性质：翠绿色粉末，耐光性 1 级，耐热性 70℃，耐酸、碱性 3 级，耐水性、耐油性 4 级，耐石蜡性 5 级，吸油值（45±5)％，60 目筛余物≤6％。

用途用法：用作橡胶、油墨、文教用品等的绿色着色剂。

5.2.2.35 酞菁蓝 B

商品名称：酞菁蓝 B（heliogen blue B）

分子结构：



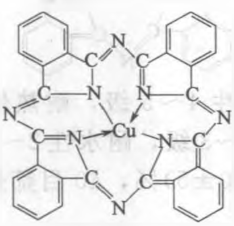
物化性质：深蓝色粉末，耐光性 8 级，耐热性 200℃，耐酸、碱性 1 级，耐乙醇性、耐石蜡性及耐油性均为 1 级。吸油值 35%～50%，30 目筛余物≤5%，水溶物≤1.5%。与硫黄加热变色温度≥150℃。

用途用法：用作橡胶、胶乳、塑料、涂料等的蓝色着色剂。在橡胶中使用时对硫化的稳定性高，对胶料的老化也无影响，不迁移。用本品着色的天然橡胶制品耐晒性和在稀酸、稀碱及一般溶剂（如乙醇、苯、汽油）中的渗色性均佳。在天然橡胶中有使胶料软化的现象，使胶料可塑性增加。

5.2.2.36 酞菁蓝（B、BX）

商品名称：酞菁蓝（B、BX）[heliogen blue（B、BX）]

分子结构：



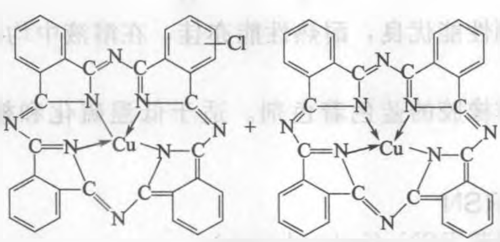
物化性质：着色力很高且耐晒、耐热、耐酸、耐碱，但与芳香族有机溶剂长期接触时有结晶增大的倾向。吸油值（45±5）%，60 目筛余物≤5%，水溶物≤1.5%。

用途用法：用于涂料、油墨、印花、塑料、橡胶等蓝色着色剂，也可用于高温涂料的不可逆变色颜料。

5.2.2.37 4303 稳定型酞菁蓝 BS

商品名称：4303 稳定型酞菁蓝 BS（4303 stable form phthalocynine BS）

分子结构：



物化性质：深蓝色粉末，着色力强，有优良的耐热、耐光、耐酸、耐碱、耐溶剂性能。对芳香族有机溶剂有抗结晶能力。耐光性 7～8 级，耐热性 200℃，耐酸、耐碱性 5 级，耐水性、耐油性及耐石蜡性均为 5 级，吸油值（35±5）%，60 目筛余物≤5%，水溶物≤1.5%。

用途用法：用于涂料、喷漆、油墨、塑料、橡胶等的蓝色着色剂。

5.2.2.38 稳定型酞菁蓝 BGS

商品名称：稳定型酞菁蓝 BGS（stable form phthalocynine BGS）

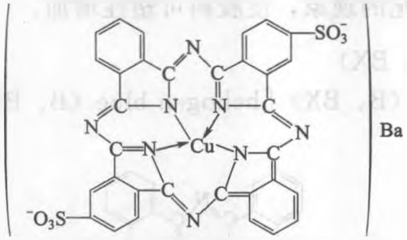
物化性质： 深蓝色粉末，具有颜色鲜艳、着色力高等特点。吸油值（50±5)%，水溶物≤1.5%，耐二甲苯≥95%。

用途用法： 用于涂料、油墨、塑料、橡胶等的蓝色着剂。

5.2.2.39 4230、4232耐晒孔雀蓝色淀

商品名称： 4230、4232耐晒孔雀蓝色淀（heliogen blue）

分子结构：



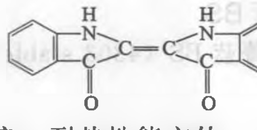
物化性质： 淡蓝色，耐光性4～5级，耐热性70℃，在较高温度下稍变绿色，耐酸性2～3级，耐碱性2～3级，耐水性2～3级，耐油性3级，耐乙醇性1级，耐石蜡性1级，吸油值（50±5)%，40目筛余物≤5%。与硫黄加热变色温度≥150℃（微变色）。

用途用法： 一般橡胶制品和胶乳制品蓝色着色剂。着色力强。在橡胶中不迁移。用量较大时可增加制品的耐光性。

5.2.2.40 靛蓝

商品名称： 靛蓝（indigo）

分子结构：



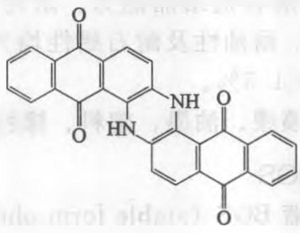
物化性质： 耐晒性能优良，耐热性能亦佳，在溶液中均不变色，不溶于水和乙醇。

用途用法： 用作橡胶的蓝色着色剂。适于低温硫化和模压硫化，也可用于胶乳。

5.2.2.41 还原蓝RSN

商品名称： 还原蓝RSN（indanthrone）

分子结构：



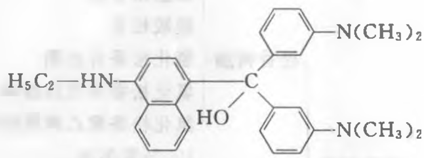
物化性质：耐晒及耐热性能优良，不溶于水，在乙醇和石蜡中不渗色。

用途用法：用作橡胶和胶乳的蓝色着色剂，适于蒸汽硫化、低温硫化和模压硫化。与钛白粉一起使用可代替群青，也可在白色橡胶制品中加入少量本品用以提色。

5.2.2.42　303 油溶纯蓝

商品名称：303 油溶纯蓝（oil solubilise blue）

分子结构：



物化性质：耐光、耐热性较好。

用途用法：本品可作橡胶的蓝色着色剂。

5.2.2.43　醇溶苯胺黑（油溶黑、油黑）

商品名称：醇溶苯胺黑（油溶黑、油黑）（spring aniline black）

分子结构：$(C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5NO_2)_x$

物化性质：本品能溶于油和蜡，100 目筛余物≤1%，灰分≤2%。

用途用法：用于皮革、橡胶及塑料的黑色着色剂，主要用于胶面鞋亮油中，使用时需注意污染及渗透作用。本品也可用于胶乳。

5.3　增黏剂

5.3.1　概述

5.3.1.1　概念

黏性是材料表面的基本化学性质。特别是轮胎工业，未硫化胶表面都必须具有一定的黏性或初始黏附力，才能将轮胎的各个部件胶料通过粘贴结合成一体，直至成型。如果胶料缺乏黏性，特别是合成橡胶胶料，半成品胶件不仅尺寸变形，而且会因成型时的膨胀引起胶件粘贴部位脱开。解决胶料缺黏的传统方法是在粘贴、成型时涂刷汽油或胶浆进行增黏。这种增黏方法的结果，不仅因溶剂挥发造成污染环境、损害健康，而且由于溶剂挥发不完全被包存于轮胎体内，轮胎在行驶时生热会导致残存溶剂气化、鼓泡、增压，造成毁胎事故。所以开发和配用增黏剂，可以去除传统的涂浆工艺，实现混炼-压延-粘贴-成型联动化，改善环境，提高缺黏的合成橡胶的应用比例，确保轮胎质量。

在橡胶工业中，黏性（tack）被定义为两个未硫化胶片在低压力短时间接触后的耐分离的能力，或在这种条件压合的胶片剥离开来所做的功。按照定义，试验用的两个胶片应为同质胶料，所以又称为自黏性（autohesion），在轮胎生产中又特称为成型黏性（building tack）。

5.3.1.2 增黏剂分类

胶料黏性的大小与所用橡胶的类型、化学结构和配合剂有关。对于缺乏自黏性的合成橡胶，如丁苯橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶、顺丁橡胶，为了提高其黏性和配用比例，在胶料中必须添加一些可以增加其黏性的树脂物质，即增黏剂（tackifier）。增黏剂品种很多，可以分成天然和合成两大类，如图 5-1 所示。

- 增黏树脂
  - 天然树脂
    - 松香树脂
      - 脱氢松香酸
      - 脱羧松香
      - 氢化松香甘油酯
      - 氢化松香季戊四醇酯
      - 氢化松香聚乙烯基树脂
    - 妥尔树脂
      - 100%妥尔油
      - 聚合妥尔油
      - 氢化妥尔油
    - 萜烯树脂
      - 多萜树脂
      - 萜烯-酚醛树脂
  - 合成树脂
    - 石油树脂
      - C_5 石油树脂
      - C_9 石油树脂
      - 苯乙烯-茚树脂
      - 苯乙烯-丁二烯树脂
      - 氯化石蜡树脂
      - 古马隆-茚树脂
    - 烷基酚醛树脂
      - 对-叔丁基苯酚-甲醛树脂
      - 对-叔辛基苯酚-甲醛树脂
      - 对-叔丁基苯酚-乙炔树脂
      - 改性烷基酚醛树脂

图 5-1 橡胶增黏剂分类

在各类增黏剂中，合成类比天然类增黏性能高；在合成增黏剂中，非热反应性烷基苯酚-甲醛树脂的初始增黏性能是石油树脂类增黏剂的 2～3 倍；而烷基苯酚-乙炔树脂和改性烷基酚醛树脂都属于长效、耐湿热的高性能超高增黏剂，将成为轮胎工业的首选增黏剂。

5.3.1.3 烷基酚醛树脂的增黏机理

用作增黏剂的烷基酚醛树脂在化学结构上有三个特点：一是烷基处于酚羟基的对位，而树脂分子用对位烷基封端，这就决定了这种烷基酚醛树脂具有非热反应性质，即在硫化温度下不会发生化学反应；二是烷基上存在有叔碳原子，使烷基成支化结构，而且叔碳越多，支化度越高，树脂与橡胶的相容性越好；三是树脂存在酚羟基的强极性结构，具有形成氢键的能力。

从试验得知，在胶料中配加低于 0.75 质量份这种增黏剂，并不显示出增黏性能。只有配合量达到 0.75 质量份才开始显示出增黏性能，而且随配合量增加，胶料黏性也增加。如果配合量达到 2 质量份，会出现黏性最佳值。

这个事实说明，按分子尺寸，可以通过酚羟基的极性力在胶料界面部位形成一个氢键网络结构，从而获得最佳黏性。实际上，此时定量的增黏剂增加了胶料的内聚强度（cohesion strength）；虽然这类树脂因氢键作用自身具有内缩聚结构（图5-2），但是一旦混炼温度升高到相当于树脂的软化点，树脂的内缩聚结构就被破坏而熔化。待树脂熔化后，塑化了的橡胶就作为一种流动载体（carrier-mobilizing），将增黏剂分子均一分布于胶料并带至其表面，当两个这样的胶片产生接触（contacting），并在其界面通过相互穿插的氢键形成桥接（bridging），使两个胶片粘贴成一体。这就是说，这类增黏剂因氢键作用而增加了胶料的内聚强度：由此可以认为，0.75质量份可以视作开始形成氢键网络的最低量，当然在实用胶料中，添加此量是不够的，因为这还不能形成有效的氢键网络。如果胶料中对叔丁基酚醛树脂增黏剂配用量不足，胶料界面未形成有效氢键网络，缺乏黏性；如果配加足量的增黏剂，在胶料界面形成了有效的氢键网络，则具有最佳的黏性。通常的实用胶料中，增黏剂最好配合2～6质量份，可以使胶料具有最佳的表面极性，产生最佳黏性。

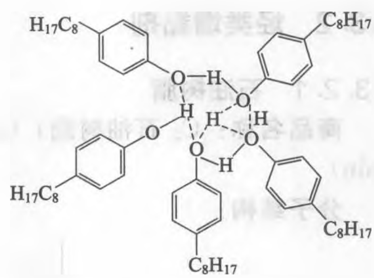


图5-2 烷基酚醛树脂增黏剂的内缩聚结构

因为烷基酚醛树脂属于热塑性树脂，在胶料中除了起增黏剂作用之外，还起增塑剂作用，又因其分子中烷基的支化度高，与橡胶相容性好，也可起软化剂作用。

5.3.1.4 长效、耐湿、高性能增黏剂

普通的非热反应性烷基酚醛增黏剂都具有良好的初始增黏性质，但是胶料经曝气存放或湿热处理后，胶料黏性会迅速下降。对于现代轮胎生产，有时胶料需要存放，夏天空气湿度大，这些情况都要求增黏剂应当具有长效、耐湿和高增黏性能。德国BASF公司生产的Ko-resin对叔丁基苯酚-乙炔树脂和常京化学公司生产的多元缩合产品TKM系列树脂就是这类长效、耐湿、高性能增黏树脂，增黏特性见表5-1。

表5-1 TKM和Ko resin的增黏特性

增黏剂	增黏特性/N					
	初始黏性	曝气3天	曝气7天	40℃/RH80%	60℃/RH98%	80℃/2h
对叔丁基苯酚甲醛树脂	29	5.5	3.1	6.2	3.8	5.4
对叔辛基苯酚甲醛树脂	32	6.6	5.3	10.6	7.8	8.8
Ko-resin	40	12.7	9.2	16.2	14.6	12.0
TKM-M	40	16.8	17.0	16.8	18.2	18.5
TKM-T	40	15.3	15.3	20.0	24.2	17.0
TKM-O	39	14.0	14.8	14.5	13.6	10.0

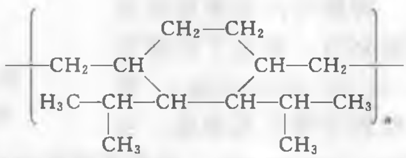
注：RH80%和RH98%为相对湿度。

5.3.2 烃类增黏剂

5.3.2.1 石油树脂

商品名称：C_5 石油树脂；C_5 烃树脂；石蜡烃树脂；脂肪烃树脂（petroleum resin）

分子结构：



物化性质：浅黄至褐色固体。密度 1.04～1.09g/cm³。热塑性树脂，溶于脂肪烃和氯化烃溶剂，不溶于水、低级醇和酮类。

制造方法：利用石油裂解的副产品 C_5 或 C_5～C_9 烯烃副产品，经切割纯化，用酸或阳离子树脂催化聚合，再经加氢后制得饱和石油树脂产品。主要技术指标见表 5-2。

表 5-2 主要技术指标（橡胶用石油树脂）

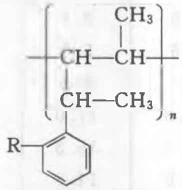
指标		数值			
		PRF-80	PRF-90	PRF-100	PRF-110
软化点(环球)/℃		70～80	80～90	90～100	100～110
色相(Fe-Co)	≤	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ
酸值/(mg KOH/g)	≤	0.5	0.5	0.5	0.5
碘值/(g I_2/100g)		30～80	30～80	30～80	30～80
灰分/%	≤	0.1	0.1	0.1	0.1

用途用法：中软化点石油树脂主要用作天然橡胶和合成橡胶增黏剂或橡胶腻子的主成分。与橡胶互混性好。由于酸值低，对硫化反应几乎不影响。还可用于SIS、SBS、EVA 的增黏剂。低软化点石油树脂可以用作增塑剂，高软化点石油树脂用作合成橡胶的增硬剂。在填充白炭黑的胶料中起增强剂作用。对浅色橡胶制品无污染。

5.3.2.2 芳香烃树脂

商品名称：芳香烃树脂（aromatic hydrocarbon resin）

分子结构：



物化性质：无色或浅色片状。密度 1.03～1.08g/cm³。溶于脂肪烃或芳香烃

溶剂。主要技术指标见表 5-3。

表 5-3　主要技术指标（橡胶用芳香烃树脂）

指　　标	数　　值					
软化点(环球)/℃	70	100	110	115	120	130
酸值/(mg KOH/g)	35～90	35～90	35～90	35～90	35～90	35～90
碘值/(g I_2/100g)　<	1	1	1	1	1	1
灰分/%　<	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

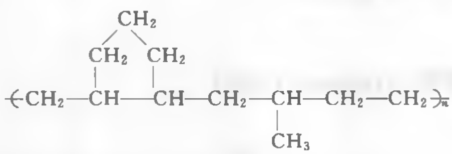
制造方法： 苯乙烯组分与 C_4～C_9 不饱和烃组分在热或酸催化下聚合后即得产品。

用途用法： 主要用作轮胎成型增黏剂。具有低反应性。能提高伸长率、拉伸强度，减少屈挠龟裂和降低切口增长。

5.3.2.3　环烷烃树脂

商品名称： 环烷烃树脂（naphthenic hydrocarbon resin）

分子结构：



物化性质： 琥珀色黏性液体。密度 1.02～1.04g/cm³。主要技术指标见表 5-4。

表 5-4　主要技术指标（橡胶用环烷烃树脂）

外　　观	密度/(g/cm³)
琥珀色黏性液体	1.02～1.04

制造方法： 将石油裂解后的副产物环戊二烯组分经热或酸催化聚合、加氢后即得产品。

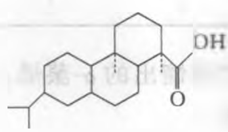
用途用法： 主要用作天然橡胶和合成橡胶的增黏剂、增塑剂、操作油。与橡胶相容性很好，具有高渗透力。

5.3.3　常用衍生物及氧茚树脂增黏剂

5.3.3.1　氢化松香

商品名称： 氢化松香；歧化松香（hydrogenated rosin；disproportionated rosin）

分子结构：



物化性质： 脱氢松香酸 $C_{19}H_{27}COOH$，分子量为300；二氢松香酸$C_{19}H_{31}COOH$，分子量为304；四氢松香酸 $C_{19}H_{33}COOH$，分子量为306。微黄至黄红色带有蓝紫荧光的透明固体。相对密度1.067。主要技术指标见表5-5。

表5-5 主要技术指标（橡胶用妥尔油增黏剂）

指标		数值	指标		数值
软化点(环球)/℃	≥	75	碘值/(g I_2/100g)		10～20
沸点(199.83Pa)/℃		265	松香酸含量/%		0.5～0
闪点(开杯)/℃		210	脱氢松香酸含量/%	≥	48
着火点/℃		480～500	不皂化物含量/%	≤	0.015
酸值/(mg KOH/g)		165～180	油含量/%	≤	0.8

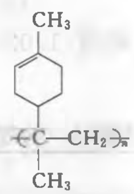
制造方法： 将加热熔融松香于（250±30)℃通过钯-炭催化剂后制得。

用途用法： 本品能增加天然橡胶和合成橡胶的黏性，并能促使填料均匀分散。特别适用于丁苯橡胶。具有延迟硫化的作用。氢化松香的皂化液可以用作丁苯橡胶、氯丁橡胶等聚合用乳化剂。

5.3.3.2 萜烯树脂

商品名称： 萜烯树脂（terpene resin）

分子结构：



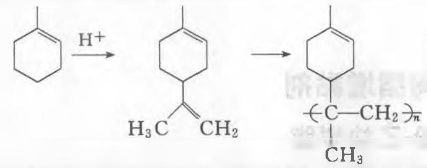
物化性质： 黏稠液体至脆性固体，淡黄色。性质稳定，遇光和热不变色。耐稀酸和稀碱。不溶于水、甲醇、乙醇、丙酮和乙酸乙酯，溶于植物油。可以用顺丁烯二酸酐、苯酚聚合制得改性树脂。主要技术指标见表5-6。

表5-6 主要技术指标

指标		数值		
		特级	一级	二级
色泽(铁-钴)		6	8	10
软化点(环球)/℃		80～120	80～120	80～120
酸值/(mg KOH/g)		1.0	1.0	1.0
碘值/(g I_2/100g)		40～75	40～75	40～75
甲苯不溶物/%	≤	0.05	0.05	0.05
皂化值/(mg KOH/g)		1.5	1.5	1.5

制造方法： 从原料松节油中蒸馏出的α-蒎烯，在阳离子树脂催化下聚合，经酸化、分离、脱溶剂后制得产品。

反应式：

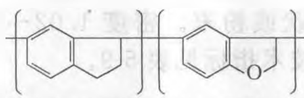


用途用法：主要用作浅色橡胶制品的增黏剂。与天然橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶及聚异丁烯的相容性良好。

5.3.3.3　氧茚树脂

商品名称：古马隆-茚树脂；番豆酮-茚树脂；香豆酮树脂；苯并呋喃树脂 (coumarnoe-indene resin)

分子结构：



物化性质：黏稠液体或固体，浅黄色或黑色。固体树脂硬而脆，外观像松香。熔融后在空气中继续加热，颜色会变深。耐酸、耐碱。不溶于低级一元醇和多元醇，溶于卤代烃、酯类、醚类、酮类、硝基苯和苯胺等有机溶剂。溶于多数树脂油，但不溶于蓖麻油。具有热塑性。主要技术指标见表 5-7。

表 5-7　主要技术指标

项　目	pH 值	机械杂质	水分/%	软化点(环球)/℃
1 号	6～8	0.38	≤0.5	35～75
2 号	6～8	0.38	≤0.5	75～135

制造方法：由煤焦油的 160～186℃馏分（主要含香豆酮和茚）经聚合制得。

用途用法：本品与橡胶相容性好，是溶剂型增黏剂、增塑剂。液体型产品是良好的增黏剂，增强性能略低；固体型产品，特别是高软化点产品是较好的补强剂，能提高胶料的物理机械性能和耐老化性能，但增黏性能不如液体古马隆树脂。用量 3～6 质量份。能溶解硫黄，有助于硫黄和炭黑分散，防止焦烧。液体型产品用作天然橡胶和合成橡胶（丁基橡胶除外）的增黏剂及增塑剂，也可用作再生胶的再生剂。固体型产品用作丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶的有机补强剂。

5.3.3.4　妥尔油

商品名称：塔油；塔罗油；纸浆浮油；液体松香；妥尔油松香 (tall oil；talloel)

物化性质：精制妥尔油的主要成分为松香酸（树脂酸），深棕色黏稠液体。相对密度 1.0694。主要技术指标见表 5-8。

表 5-8　主要技术指标（橡胶用精制妥尔油）

树脂酸含量/%	脂肪酸含量/%	非皂化物/%	酸值/(mg KOH/g)	皂化值/(mg KOH/g)	软化点/℃
94.5	2.5	3	172	180	79

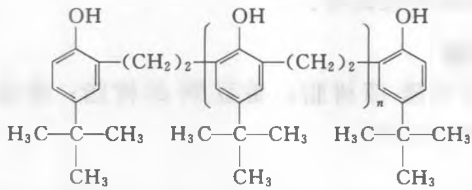
制造方法：用硫酸法制取木浆时的废液表面的浮油（皂化物）经酸化、蒸馏制得。

5.3.4 烷基酚-乙炔树脂增黏剂

5.3.4.1 对叔丁基苯酚-乙炔树脂

化学名称：对叔丁基苯酚-乙炔树脂（*p*-*tert*-butylphenol acetylene resin）

分子结构：



物化性质：黄褐色颗状或粉末。密度 1.02～1.058g/cm³。溶于烃类溶剂。贮存时间不受限制。主要技术指标见表 5-9。

表 5-9 主要技术指标（用于橡胶的对叔丁基苯酚-乙炔树脂）

外观	软化点(环球)/℃	滴点/℃
黄褐色	20～145	125～160

制造方法：用对叔丁基苯酚与乙炔在高压和酸催化下聚合制得。

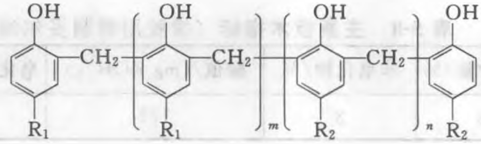
用途用法：对叔丁基苯酚乙炔型树脂是一种优秀的长效增黏剂，能使胶料在数周之内仍保持良好的成型黏性，不会因高芳油类增塑剂迁移至胶料表面影响黏性。而配加普通烷基酚甲醛型树脂或石油树脂的胶料，其良好的初始黏性会因油类增塑剂喷至胶料表面而迅速下降。

本品适用于需要高黏性的未硫化胶，如轮胎胶料、翻胎胶料以及输送带、V形带、胶管、电线电缆、胶辊、橡胶衬里的生产。配合量为 2～5 质量份。对胶料物理性能无影响。用于动态橡胶制品，可提高抗老化性。用密炼机混炼。在高于 130℃时与软化剂一起在混炼初期加入，容易分散到胶料中，同时可以改善炭黑分散，改善压出，增加胶料耐磨性。可以提高轮胎在干路面、湿路面和冰路面的摩擦系数。可以降低弹性模量及增加内耗损失，但磨耗损失仍可保持不变，对胎面抓着力无影响。在无密炼机的工厂，可用其质量分数 2%～50%的溶液涂于胶料表面达到增黏的目的。

5.3.4.2 改性烷基酚树脂 TKM 系列

商品名称：改性烷基酚树脂 TKM 系列（modified alkylphenol resin TKM series）

分子结构：



物化性质： 黄色至棕褐色颗状的热塑性树脂。溶于芳香烃和脂肪烃溶剂，不溶于水。除具有增黏剂作用外，还具有增塑剂的作用。主要技术指标见表5-10。

表 5-10 主要技术指标（橡胶用 TKM 增黏剂）

指　　标	数　值		
	TKM-M	TKM-T	TKM-O
外观	棕褐色粒状	棕色粒状	棕黄色粒状
软化点(环球法)/℃	125～140	110～130	85～110
灰分/%	0.5	0.5	0.5
加热减量/%	0.5	0.5	0.5

制造方法： 以不同结构的烷基酚与甲醛和改性剂经多步缩合制得。

用途用法： 本品是多元多步改性烷基酚树脂，具有与叔丁基苯酚乙炔树脂同样的性质，是一种优异的长效、耐湿、高增黏剂，适用于天然橡胶和合成橡胶，广泛用于轮胎胶料、翻胎胶料以及输送带、胶管、电线电缆、胶辊、橡胶衬里的制造。在丁苯橡胶/天然橡胶的 70/30 配比胶料中，TKM 与其他增黏剂的黏性保持率见表 5-11。

表 5-11 TKM 与其他酚醛树脂增黏剂黏性保持率对比

增黏剂	黏性保持率/kgf				
	初始黏性	曝气3天	曝气7天	80℃/2h	80℃/相对湿度90%/2h
对叔丁基苯酚甲醛树脂	2.9	0.55	0.31	0.54	0.38
对叔辛基苯酚甲醛树脂	3.2	0.66	0.53	0.88	0.78
对叔丁基苯酚乙炔树脂	4.0	1.27	0.92	1.20	1.46
TKM-M 树脂	4.0	1.68	1.70	1.85	1.82
TKM-T 树脂	4.0	1.53	1.55	1.70	2.42
TKM-O 树脂	3.9	1.40	1.48	1.0	1.36

注：1kgf=9.8N。

在7天曝气存放后的黏性保持率，对叔丁基苯酚甲醛树脂和对叔辛基苯酚甲醛树脂为30%，对叔丁基苯酚乙炔树脂为42%，而 TKM 为75%，具有明显的长效增黏性。

在80℃/2h 热处理后的黏性保持率，对叔丁基苯酚甲醛树脂和对叔辛基苯酚甲醛树脂为23%，对叔丁基苯酚乙炔树脂为40%，而 TKM 为80%，具有明显的耐湿热增黏性。

在60℃/相对湿度90%处理后黏性保持率，对叔丁基苯酚甲醛树脂和对叔辛基苯酚甲醛树脂为24%，对叔丁基苯酚乙炔树脂为48%，而 TKM 为80%，具有明显的耐湿热增黏性。

TKM 通常配合量为2～5质量份。由于其高增黏性，实际上可以适当减少

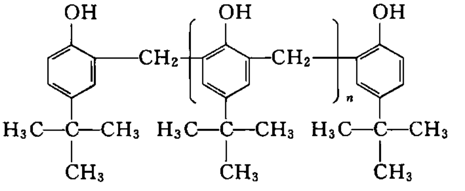
量。TKM具有增塑剂作用，应当随增塑剂一起加入，以有利于粉料助剂的分散。TKM产品系列化，根据密炼机和开炼机混炼工艺不同，可以选择不同软化点的产品，具有广泛的适用性。

5.3.5 烷基苯酚甲醛树脂增黏剂

5.3.5.1 对叔丁基苯酚甲醛树脂

化学名称： 对叔丁基苯酚甲醛树脂 [para-*tert*-butyphenol formaldehyde resin; 4-(1,1-dimetthylethyl)phenol-formaldehyde resin]

分子结构：



物化性质： 浅褐色块状或粒状。密度 $1.05g/cm^3$。溶于苯、甲苯、二甲苯、烃、酯、丁酮、氯仿溶剂，不溶于水。为热塑性树脂。除对胶料具有增黏作用外，还具有增塑剂和软化剂的作用。主要技术指标见表5-12。

表5-12 主要技术指标

指标		数值			
		TKB-120	TKB-130	TKB-140	TKB-N
软化点(环球法)/℃		120～135	120～135	140～155	80～105
酸值/(mg KOH/g)	≤	60	60	60	—
游离酚/%	≤	2.0	2.0	2.0	2.0
灰分/%	≤	1.0	1.0	1.0	1.0
加热减量/%	≤	0.2	0.2	0.2	—
氮含量/%	≤	—	—	—	3～5

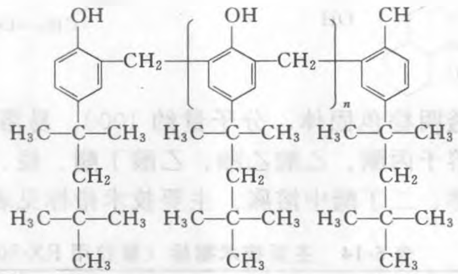
制造方法： 用对叔丁基苯酚与甲醛在酸催化下缩合制得。

用途用法： 由于本品分子结构上的酚羟基具有相互形成氢键的能力，其增黏性能明显优于石油树脂，特别是能增加胶料较高的初始黏性，但这种初始黏性会因胶料中芳烃类增塑剂向表面迁移而下降。本品的曝气存放黏性、耐热黏性和耐湿热黏性没有TKM树脂和对叔丁基苯酚乙炔树脂的保持率高。可以用于天然橡胶和合成橡胶，制造轮胎、输送带、胶管、电线电缆、胶辊。推荐用量2～6质量份。最好用于密炼机工艺，并在混炼前期加入。本品除有增黏作用外，还有增塑作用。

5.3.5.2 对叔辛基苯酚甲醛树脂

化学名称： 对叔辛基苯酚甲醛树脂 [para-*tert*-octylphenol formaldehyde resin; 4-(1,1,3,3-tetramethylbuthyl)phnol-formaldehyde resin]

分子结构：



物化性质：棕褐色粒状。密度 1.04g/cm³。溶于甲苯、二甲苯、烃、酯、丁酮、氯仿等溶剂，不溶于水。本品是热塑性树脂，除用作增黏剂外，还具有增塑的作用。主要技术指标见表 5-13。

表 5-13　主要技术指标

指　标		数　值				
		TKO-70	TKO-80	TKO-90	TKO-100	TKO-110
软化点(环球法)/℃		70～85	80～95	90～105	100～120	110～140
酸值/(mg KOH/g	≤	20～40	25～42	25～42	35～50	40～60
羟甲基含量/%	≤	1	1	1	1	1
游离苯酚含量/%	≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
灰分/%	≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加热减量/%	≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

制造方法：以二异丁烯与苯酚在阳离子交换树脂、三氟化硼或酸催化下发生烷基化反应，所得对叔辛基苯酚再与甲酸在酸性条件下缩合反应制得产品。

用途用法：由于本品分子结构上的酚羟基具有相互形成氢键的能力，其增黏性能明显优于石油树脂。因烷基支化度大，本品比对叔丁基苯酚甲醛树脂具有更大的与橡胶的相容性。特别是能增加胶料较高的初始黏性，但这种初始黏性会因胶料中芳烃类增塑剂向表面迁移而下降。

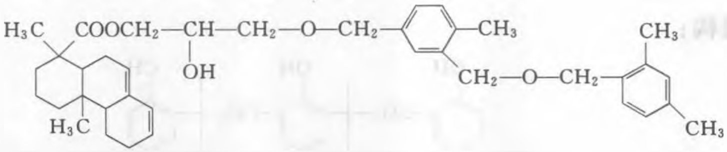
本品的曝气存放黏性、耐热黏性和耐湿热黏性没有 TKM 树脂和对叔丁基苯酚乙炔树脂的保持率高。可以用于天然橡胶和合成橡胶，制造轮胎、输送带、胶管、电线电缆和胶辊等。推荐用量 2～6 质量份。根据密炼机和开炼机工艺需要，可以选择适当软化点的产品。本品除具有增黏作用外，还具有增塑作用。

5.3.6　改性二甲苯树脂增黏剂

5.3.6.1　二甲苯树脂 RX-80

商品名称：二甲苯树脂 RX-80(xylene-formaldehyde resin RX-80)

分子结构：



物化性质：透明棕色固体。分子量约1000。易溶于苯、甲苯、二甲苯、三氯甲烷，搅拌下溶于丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、烃、苯乙烯、乙酸乙烯，在乙醇、丁醇、乙二醇、二丁酯中溶胀。主要技术指标见表5-14。

表5-14 主要技术指标（橡胶用RX-80树脂）

外观	软化点(环球法)/℃	酸值/(mg KOH/g)
棕色透明固体	70～90	≤20

制造方法：用间二甲苯与甲醛在酸催化下缩聚成二甲苯树脂，再与甘油醚化，然后与松香酯化后制得成品。

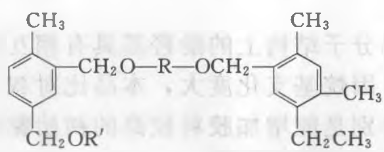
用途用法：主要用作增黏剂、增塑剂，用于天然橡胶和各种合成橡胶，制造胶鞋、橡胶带、轮胎。用于浅色橡胶制品时具有不污染和不泛色的优点。还可用于胶黏剂、胶黏带、压敏胶的制造。溶于各种芳烃或烷烃溶剂后，配以其他配料，可以制造各种黏性包扎带，用于绝缘和防腐环境。对纸、布、化纤织物、玻璃纤维有良好的黏合性能。

由于树脂分子结构中的酯基、醚键和羟甲基的极性作用，因此能增加天然橡胶和合成橡胶之间的相容性。对填充剂和其他配合剂具有润湿作用，具有良好的黏结力和附着力。在硫化时能进一步缩合，具有一定的补强作用。

5.3.6.2 二甲苯树脂SXF

商品名称：二甲苯树脂SXF（xylene-formaldehyde resin SXF）

分子结构：



物化性质：棕色热塑性固体。溶于环烃和芳烃溶剂。不具污染性。在180℃无挥发物逸出。无味，无毒。主要技术指标见表5-15。

表5-15 主要技术指标（橡胶用树脂）

项　目	外　观	软化点(环球法)/℃	酸值/(mg KOH/g)
SXF-1	棕色固体	75～90	<7.5
SXF-2	棕色固体	90～105	<7.5

制造方法：以间二甲苯与甲醛在酸催化下生成二甲苯树脂，再经多元醇醚化后制得。

用途用法：本品具有增黏剂和增塑剂作用。具有抗胶料表面氧化的作用。有

利于压制、冲压、粘贴工艺，提高橡胶制品质量。由于树脂结构自身的极性作用，对陶土、炭黑具有良好的润湿作用，促进粉料的分散。配用 SXF 树脂可使橡胶制品表面光泽，并具有一定的耐磨性。在橡塑注塑成型工艺中，可提高混合料的流动性，提高熔体流动速率及挤出物料表面的光洁度，在一定程度上改善了橡胶制品的耐溶剂性。

5.4 溶剂

橡胶工业用溶剂主要用在溶解胶料、配制胶浆或在成型操作过程中涂抹胶料表面以增加黏性，便于成型，也用于调制涂料和油膏等。

选择溶剂时，除考虑对橡胶的溶解特性及溶剂本身的化学稳定性（不与胶料发生化学反应）外，还应同时考虑以下因素。

(1) 毒性 一般溶剂的挥发性都比较大，操作者长期与溶剂或溶剂蒸气接触后，对人体都会产生有害影响。因此，在选择时应尽量采用毒性较小的溶剂，同时必须改善车间的通风设备，使空气中的溶剂蒸气浓度不超过允许的限度。各种有机溶剂的毒性比较及毒性允许限度分别见表 5-16 和表 5-17。

表 5-16 各种有机溶剂的毒性比较

溶剂	汽油	环己烷	三氯甲烷	二氯乙烷	苯	二甲苯	二硫化碳	甲苯	三氯甲烷
毒性	1.00	1.05	2.26	3.00	3.50	3.50	4.20	4.80	5.20

表 5-17 有机溶剂毒性限度

毒性允许限度/$\times10^{-6}$	溶 剂
1	硝基苯
5	苯胺、丙烯醇、二甲基替苯胺、四氯乙烷、苯酚
10	乙二胺、乙酸、吡啶、丙烯酸甲酯
20	溴甲烷、二硫化碳
25	乙胺、二乙胺、四氯化碳、苯
50	二甲醚
75	氯苯
100	异戊醇、环己烷、氯甲烷、环己醇、甲酸甲酯、甲基丁基酮、三氯甲烷、硝基乙烷、二氯乙烷、二氯己烷
200	乙醛、溴乙烷、甲醇、乙苯、二甲苯溶纤剂、甲苯、三氯乙烷、乙酸丁酯、过氯乙烯
250	甲基乙基酮
400	异丙醇、乙醚、乙酸乙酯、环己烷
500	二氯甲烷、汽油、己烷、丙烷、甲基氯己烷
1000	丙酮、戊烷、乙醇、氯乙烷、制冷剂、甲缩醛

(2) 可燃性和爆炸性 橡胶溶剂都是碳氢化合物，极易燃烧或爆炸，所以必须严加注意防火、防爆。

代表可燃性的三项指标是闪点、着火点和自燃点。闪点是指溶剂表面上的蒸

气和空气的混合物与火接触而初次发生火焰的最低温度。闪点低于45℃的物质为易燃物，橡胶常用溶剂大多属此列。着火点是指溶剂表面的蒸气和空气的混合物与火接触而发生的火焰能开始继续燃烧不少于5s的温度。着火点也是衡量溶剂可燃性的主要指标，自燃点是物质在无火焰移近时自行着火的温度。此外，当空气中蒸发的溶剂蒸气浓度达到某种范围（即爆炸上限与爆炸下限之间的范围）时，任何火种都可以引起爆炸，各种溶剂的爆炸浓度范围不同。橡胶工业常用溶剂的闪点、自燃点及爆炸范围见表5-18。

表5-18 橡胶工业用有机溶剂的闪点、自燃点及爆炸范围

溶剂	闪点/℃	自燃点/℃	爆炸范围(体积分数)/%	
			下限	上限
汽油	—	—	1.2	7
环己烷	—	400	1.3	8.3
二氯乙烷	18	403	5,3	16.9
乙醇	12	404	3.3	19
正丁醇	34	366	3.7	10.2
丙酮	−17.7	—	2,4	13,1
丁酮	−14	—	2.0	12.0
甲基异丁基酮	−34.0	—	1.7	11.7
乙醚	—	188	1.85	36.5
乙酸乙酯	−8.2	484	1.8	9.5
乙酸丁酯	23.6	—	1.6	5.8
苯	−13～10	580	1.4	9.5
甲苯	6.5	550	1.2	7.0
二甲苯	23	500	1.0	5.5
二硫化碳	—	124	—	—
松节油	—	250	—	—

(3) 挥发速率 作为橡胶工业用的溶剂，在室温下需要有一定的挥发速率，挥发速率太快或太慢，均不能符合工艺需要或影响产品的质量，以乙醚的挥发速率为1.0作标准，橡胶工业常用溶剂的相对挥发速率见表5-19。

表5-19 橡胶工业常用溶剂的相对挥发速率

溶剂名称	挥发速率	溶剂名称	挥发速率
乙醚	1.0	苯	3.0
二硫化碳	1.8	汽油	3.5
丙酮	2.1	二氯乙烷	4.1
乙酸甲酯	2.2	甲苯	6.1
三氯甲烷	2.5	甲醇	6.3
乙酸乙酯	2.9	乙醇	8.3
四氯化碳	3.0		

(4) 吸湿性 溶剂中所含的水分会影响胶浆的硫化，所以应选择吸湿性小的溶剂。溶剂的吸湿性取决于溶剂与水的互溶度。常用橡胶溶剂与水的互溶度以汽油为最小。

除上述因素外，溶剂的成本及来源等也是应考虑的因素。

橡胶工业用溶剂的主要性质是对不同类型橡胶的溶解性，也就是溶剂与橡胶之间作用力的大小。一般来说，在化学结构上或在凝聚力上与橡胶相类似的溶剂，其对橡胶的溶解力就大。通常认为非极性橡胶能很好地溶解于非极性溶剂中，极性橡胶能很好地溶解于极性溶剂中。极性的概念用数字表示则称为溶解度参数。一般按溶剂的溶解度参数来选择溶剂。

溶剂和聚合物的相互作用系数（μ）表示溶剂溶解能力的大小。μ 值与聚合物链长、聚合物溶解度参数、溶剂的容积浓度、溶剂的溶解度参数等因素有关。一般来说，μ 值越小，溶解力就越大。当 μ 值大于 0.55 时，不能溶解聚合物，称为非溶剂，这时温度对 μ 值影响较大，在升高温度时可能溶解，当 μ 等于 0.5 时，能部分溶解聚合物，在 μ 值大于 0.25 而小于 0.45 时，能很好地溶解聚合物，而且与温度无关，当 μ 值小于 0.25 时，溶剂对聚合物的亲和性优良，这时溶剂的低温溶解性也很好。

橡胶工业常用溶剂有脂肪烃、芳香烃、含氯烃、醇、酯、醚、酮、松节油及二硫化碳等。其中脂肪烃溶剂-汽油，由于价廉易得，毒性比苯小，应用最广。各种橡胶的适用溶剂见表 5-20。

表 5-20 各种橡胶的适用溶剂

胶种	适用溶剂
天然橡胶	溶剂汽油、苯、甲苯、二甲苯
异戊橡胶	溶剂汽油、苯、二甲苯
丁苯橡胶	溶剂汽油、庚烷、二甲苯
丁腈橡胶	苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮、丙酮
氯丁橡胶	苯、二甲苯、丙酮、乙酸乙酯、乙酸戊酯/汽油
丁基橡胶	己烷、庚烷、四氯化碳
顺丁橡胶	苯、汽油
聚硫橡胶	芳香烃、氯化脂肪烃、氯化芳香烃、硝基烷
丙烯酸酯橡胶	甲苯、二甲苯、甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯
氯磺化聚乙烯	苯、甲苯、乙酸乙酯
氯醚橡胶	氯化苯
聚氨酯橡胶	乙酸乙酯、丙酮、丁酮、四氢呋喃
三元乙丙橡胶	汽油
硅橡胶	苯、二甲苯
氟橡胶-26	丙酮、丁酮、乙酸乙酯、甲苯
亚硝基橡胶	三氯三氟乙烷、过氟环醚、过氟三丁胺

在橡胶工业中，有时采用几种溶剂的混合体系，这在氯丁橡胶和丁腈橡胶胶浆中最为常见。采用混合溶剂有多种意义。首先为了降低单用芳香烃溶剂的毒性，减少对人体的危害，经常采用的是芳香烃溶剂与脂肪烃溶剂并用。其次是为了增进橡胶在某些溶剂中的溶解能力，某脂肪烃溶剂不能单独作氯丁橡胶的溶剂，但是几种溶剂并用后能大大提高对氯丁橡胶的溶解能力。另外，由于以芳香烃为溶剂的胶浆有在冰点以上冻结的缺点，从而影响使用，但加入某些其他溶剂时可以避免这一现象。

在考虑混合溶剂的组成时，必须掌握良溶剂的挥发速率低于非良溶剂挥发速率的原则，否则，良溶剂首先挥发完而产生相分离，出现胶浆结团以致难以操作。

5.4.1 溶剂汽油

5.4.1.1 橡胶溶剂汽油（120# 汽油）

商品名称： 橡胶溶剂汽油（120# 汽油）（solvent petrol for rubber）

物化性质： 化学成分主要为脂肪烃类化合物，无色、透明液体。相对密度0.70±0.02。馏程80～100℃，碘值不高于0.1g I_2/100g。芳香烃含量不高于质量分数3.0%。无水溶性酸、碱及机械杂质和水分。

技术条件（本条件适用于由天然油或合成油的直馏分，经加氢或其他精制方法制得的产品）见表5-21。

表5-21 橡胶溶剂汽油技术条件

项目		橡胶原材料技术条件	项目	橡胶原材料技术条件
馏程	初馏点/℃	≥80	水溶性酸及碱	无
	98%馏出温度/℃	≤120	油渍的定性(油渍试验)	无
碘值/(g I_2/100g)		≤0.1	机械杂质及水分	无
			碘含量/%	—
芳香烃/%		≤3.0	外观	—

用途用法： 主要用于制造胶浆及制品成型过程，也作胶黏剂的稀释剂。使用时要注意通风和防火。由于汽油蒸气的密度较空气大，故多沉积于空气下层，在使用场所，空气中溶剂汽油浓度不得超过0.3mg/L。

5.4.1.2 170# 溶剂汽油

商品名称： 170# 溶剂汽油（170# solvent petrol）

物化性质： 化学成分主要为脂肪族烃类化合物，本品原为前苏联进口产品，是低沸点直馏汽油，馏程为45～170℃。这种汽油比橡胶溶剂汽油具有较多的不饱和烃（即碘值较大），芳香烃含量没有具体规定。技术指标见表5-22。

表5-22 170# 溶剂汽油技术指标

项目		技术指标	项目	技术指标
馏程	初馏点/℃	≥45	胶质/(mg/100mL)	≤2.0
	10%馏出温度/℃	≤88	酸值/(mg KOH/100mL)	≤0.6
	50%馏出温度/℃	≤105	馏分/%	≤0.025
	90%馏出温度/℃	≤145	水溶性酸、碱	无
	97%馏出温度/℃	≤170	铜片腐蚀试验	合格
残留量/%		≤1.0	机械杂质及水分	无
碘值/(g I_2/100g)		≤2.0	四乙铅含量	无

用途用法： 作天然橡胶和合成橡胶的溶剂。因为此溶剂中芳香烃含量高，碘值高，所以毒性较大，使用时应注意通风，防火，它的挥发速率介于120# 和

200# 汽油之间，常与这两种汽油并用以调节挥发速率。

5.4.1.3　200# 溶剂汽油

商品名称： 200# 溶剂汽油（200# solvent petrol）

物化性质： 化学成分主要为脂肪族烃类化合物无色透明液体，相对密度 0.78，馏程 145～200℃，碘值≤0.1g I_2/100g，芳香烃含量≤3%，挥发速率为 3.0～4.5，无机械杂质和水分。技术指标（本条件适用于天然石油直馏馏分经加工精制得到的产品）见表 5-23。

表 5-23　200# 溶剂汽油技术指标

项目		橡胶原材料技术条件	项目	橡胶原材料技术条件
相对密度		—	芳香烃/%	≤3
馏程	初馏点/℃	≥145	碘值/(g I_2/100g)	≤0.1
			挥发速率	3～4.5
	50%馏出温度/℃	≤175	外观	—
	98%馏出温度/℃	≤200	腐蚀(铜片 50℃,3h)	—
闪点(闭口)/℃		—	机械杂质及水分①	无

① 将试样注入 100mL 的玻璃量筒中，必须透明，不允许有悬浮物。

用途用法： 用作天然橡胶和合成橡胶的溶剂。挥发速率比橡胶溶剂汽油慢，常与橡胶溶剂汽油并用以调节挥发速率。因本溶剂中芳香烃及碘值含量高，毒性较大，应严格按劳动保护规定使用。

5.4.1.4　工业汽油

商品名称： 工业汽油（industry petrol）

CAS 登录号： [8006-61-9]

物化性质： 化学成分主要为脂肪族烃类化合物。水白色微透明液体。相对密度约为 0.72。馏程 45～190℃。碘值≤0.1g I_2/100g，芳香烃含量≤3%，无水溶性酸、碱、机械杂质及水分。

技术条件（本条件适用于各种石油的直馏馏分加工精制而成的产品，其成分中不含裂化馏分和四乙基铅）见表 5-24。

表 5-24　工业汽油的技术条件

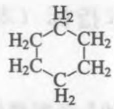
项目		技术指标	项目	技术指标
馏程	初馏点/℃	≥45	水溶性酸及碱	无
	10%馏出温度/℃	—	机械杂质及水分	无
	50%馏出温度/℃	≤140	色度	—
	90%馏出温度/℃	—	碘值/(g I_2/100g)	≤0.1
干点/℃		≤190	芳香烃/%	≤3.0
腐蚀试验(铜片)		—	油渍的定性	无

用途用法：用作天然橡胶和各种合成橡胶的溶剂并作调制油膏的溶剂。因本溶剂的碘值及芳香烃含量大，使用时应注意通风防火。

5.4.1.5 环己烷

商品名称：环己烷（cyclohexane）

分子结构：



CAS 登录号：[110-82-7]

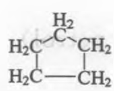
物化性质：无色透明液体，具有与苯相似的刺激性气味，毒性比苯小，相对密度 0.779。馏程 80.6～80.9℃，熔点 6.5℃，沸点 81℃，易燃，易挥发，不溶于水，溶于许多有机溶剂。蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限为体积分数 1.3%～8.3%。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶（丁腈橡胶除外）的溶剂，还可直接加入胶黏剂中作稀释剂，使之达到适当的黏度。用它代替毒性较大的甲苯和二甲苯，对降低毒性危害有特别重要的意义。本溶剂与少量酮和氯化烃并用时，可作为丁腈橡胶的溶剂，与氯化烃溶剂并用时可作为某些聚硫橡胶的溶剂，本溶剂还常用作要求干燥的胶黏剂中。

5.4.1.6 环戊烷

商品名称：环戊烷（cycloamylane）

分子结构：



CAS 登录号：[287-92-3]

物化性质：无色液体，是最稳定的环烷烃。相对密度 0.745，熔点 －93.3℃，沸点 49～50℃。

用途用法：用作橡胶的溶剂。

5.4.1.7 己烷

商品名称：己烷（hexane）

分子结构：$H_3C(CH_2)_4CH_3$

CAS 登录号：[110-54-3]

物化性质：无色易挥发液体，有微弱的特殊气味，相对密度 0.6594，熔点 －95℃，沸点 68.74℃，极易挥发着火，不溶于水，溶于乙醇、丙酮和乙醚。

用途用法：用作氯丁橡胶、氯丁橡胶胶黏剂的混合溶剂组分。

5.4.1.8　正庚烷

商品名称： 正庚烷（heptane）

分子结构： $H_3C(CH_2)_5CH_3$

CAS 登录号： [142-82-5]

物化性质： 无色易挥发液体，微带特殊气味，极易燃烧，相对密度 0.6338，沸点范围 93.3～98.9℃。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶（丁腈橡胶胶除外）及其胶黏剂的溶剂，也可作为快速干燥胶黏剂和压敏胶带的溶剂。

5.4.1.9　正辛烷

商品名称： 正辛烷（hormal octane）

分子结构： $CH_3(CH_2)_6CH_3$

CAS 登录号： [111-65-9]

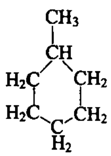
物化性质： 市售作溶剂用的工业正辛烷含有环烷烃化合物。与纯正辛烷比较，工业正辛烷的密度较大，沸点范围较低。纯正辛烷的相对密度为 0.7026，熔点－55.8℃，沸点 125.7℃，在水中的溶解度很小。

用途用法： 用作丁腈橡胶溶剂。

5.4.1.10　甲基环己烷

商品名称： 甲基环己烷（methyl cyclohexane）

分子结构：



CAS 登录号： [108-87-2]

物化性质： 无色有甲苯味的液体。相对密度 0.7694，熔点－126.6℃，沸点 100.9℃，闪点－5℃以下，燃点－5℃，微溶于水而溶于其他有机溶剂。其他性质与环己烷和正庚烷相似。

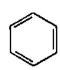
用途用法： 本溶剂的用途与环己烷相似，用作天然橡胶和除丁腈橡胶以外的合成橡胶的溶剂。还可直接加入胶黏剂中作稀释剂，可代替毒性较大的甲苯和二甲苯，可与酮或氯化烃溶剂并用，作丁腈橡胶或聚硫橡胶的溶剂。

5.4.2　苯类溶剂

5.4.2.1　苯

商品名称： 苯（benzene）

分子结构：



CAS 登录号：［71-43-2］

物化性质：无色或橙黄色透明液体，沸点 78.9℃，易挥发，微溶于水，易溶于乙醇、乙醚中。苯中的氢原子可被卤素、硝基、磺酸基取代而生成卤代、硝基、磺酸基化合物。苯的渗透力很强，易渗人皮肤。苯具果子香味，但吸入苯蒸气后对人体产生损害作用。技术条件（本条件适用于炼焦副产品经加工精制所得的产品）见表 5-25。

表 5-25　苯的技术条件

项目		标准		橡胶原材料技术条件	
		纯苯	溶剂用苯	纯苯	溶剂用苯
外观		透明液体，颜色不得深于 0.003g $K_2Cr_2O_2$/100mL 水溶液的颜色			
相对密度		0.875～0.880	0.874～0.880	—	—
馏程	初馏点/℃	≥79.5	≥79.0	≥79.5	≥79.0
	终点/℃	≤80.6	≤81.0	≤80.6	≤81.0
	馏出（容积）95%时的温度范围/℃	≤0.8	—	≤0.8	—
酸洗比色（按标准比色液）		不深于 0.3	不深于 0.5	—	—
溴值/（g Br_2/100mL 苯）		≤0.4	≤0.6	≤0.4	≤0.6
水溶性酸及碱		中性	中性	中性	中性
机械杂质及水分		—	—	无	无
水分		室温（18～25℃）下目测无可见的不溶解的水			

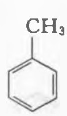
用途用法：本溶剂的溶解性能比汽油好，常用作天然橡胶、合成树脂、合成橡胶及橡胶胶黏剂的溶剂，尤其适用于氯丁橡胶、丁腈橡胶等。用作胶黏剂的溶剂时可直接加入，以调整黏度。与少量酮和氯化烃溶剂并用用作丁腈橡胶溶剂更有效，与氯化烃溶剂并用时也可用作某些聚硫橡胶的溶剂。纯苯溶剂在低于 5℃时易冻结，加入少量其他溶剂可降低其冰点。

本品的毒性较大，苯中毒主要是由于吸入苯蒸气引起的，因此，使用时要特别注意通风，严防中毒。

5.4.2.2 甲苯

商品名称：甲苯（toluene）

分子结构：



CAS 登录号：［108-88-3］

物化性质： 无色、易挥发、有芳香味的液体，具有较大毒性，相对密度 0.861～0.875，熔点 －95℃，沸点 110.8℃，馏程 110～112℃，混合苯胺点 8.9℃，不溶于水，溶于乙醇、乙醚和丙酮。其蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限为体积分数 1.2%～7.0%。甲苯技术条件见表 5-26。

表 5-26　甲苯技术条件

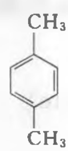
项目		YB 290—1975 硝化用甲苯		纯甲苯	溶剂用甲苯
		一级	二级		
外观		透明液体，颜色不得深于 0.003g $K_2Cr_2O_2$/100mL 水溶液颜色			
相对密度		0.862～0.868	0.862～0.868	0.862～0.868	0.860～0.870
馏程	初馏点/℃	≥110.2	≥110.0	≥109.8	≥109.0
	终点/℃	≤110.9	≤111.0	≤111.0	≤112.0
	馏出(容积)95%时的温度范围/℃	≤0.5	≤0.8	≤0.8	—
酸洗比色(按标准比色液)		不深于 0.2	不深于 0,3	不深于 0.3	不深于 0.3
溴值/(g Br_2/100mL 甲苯)		≤0.2	≤0.3	≤0.3	≤0.4
反应		中性	中性	中性	中性
水分		室温(18～25℃)下目测无可见的不溶解的水			

用途用法： 其化学性质与苯相似，常用作氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶的溶剂。用作橡胶胶黏剂溶剂时可直接加入使之达到适当的黏度。当与少量的丙酮和氯化烃溶剂并用时，常用作丁腈橡胶胶黏剂的溶剂，用以调节黏度，本品与环己烷并用时常用作氯丁橡胶的优良溶剂。本品具快速干燥的特点，与汽油并用是氯丁橡胶的优良溶剂，与氯化烃并用时，可作为某些聚硫橡胶很好的溶剂，本溶剂的毒性及中毒症状大致与苯相似，但程度不同，在使用时要注意通风防火，严防中毒。

5.4.2.3　二甲苯

商品名称： 二甲苯（tylene）

分子结构：



CAS 登录号：［1330-20-7］

物化性质： 无色、透明液体，易挥发，易燃，有毒，有芳香味。相对密度 0.8969，不溶于水，溶于乙醚、乙醇。技术条件（本条件适用于炼焦副产品加工精制所得的产品）见表 5-27。

表 5-27 二甲苯技术条件

项目		YB 301—1975		橡胶原材料技术条件	
		5℃二甲苯	10℃二甲苯	5℃二甲苯	10℃二甲苯
外观		透明液体,颜色不得深于 0.003g $K_2Cr_2O_2$/1000mL 水溶液的颜色		—	—
相对密度		0.857～0.866	0.840～0.870	—	—
馏程	初馏点/℃	≥136.5	≥135	≥136.5	≥135
	终点/℃	≤141.6	≤145	≤141.5	≤145
	馏出(容积)95%时的温度范围/℃	≤4.5	≤9.5	≤4.5	≤9.5
酸洗比色(按标准比色液)		不深于 2.0	不深于 5.0	—	—
水溶性酸及碱		中性	中性	中性	中性
水分		室温(18～25℃)下目测无可见的不溶解的水		—	
机械杂质及水分		—	—	无	无

用途用法：可直接加入天然橡胶、合成橡胶中作溶剂，也作橡胶胶黏剂的溶剂和氯化橡胶的溶剂，与苯并用时可作高耐油橡胶溶剂。本溶剂一般为邻、间、对二甲苯三种异构体的混合物，其中间二甲苯含量较高，工业用的二甲苯还含有甲苯和乙苯。本溶剂毒性较大，挥发速率较慢。

5.4.3 酯、醇、酮等类溶剂

5.4.3.1 乙酸甲酯

商品名称：乙酸甲酯（methyl acetate）

分子结构：CH_3COOCH_3

CAS 登录号：[79-20-9]

物化性质：无色液体，有芳香味，易挥发，易燃烧。相对密度 0.928，熔点 57～59℃，闪点−16℃。微溶于水，能与乙醇等混溶。蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限（体积分数）4.1%～14.0%。

用途用法：用作氯丁橡胶溶剂及氯丁橡胶胶黏剂的混合溶剂。

5.4.3.2 乙酸乙酯

商品名称：乙酸乙酯（ethyl acetate）

分子结构：$CH_3COOC_2H_5$

CAS 登录号：[141-78-6]

物化性质：无色透明或微黄色液体。有果子香味，相对密度 0.880～0.904，熔点−83.6℃，沸点 72～79℃，易燃，微溶于水，溶于乙醇、氯仿、乙醚和苯等。易起水解和皂化作用。蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限（体积分

数）2.2%～11.2%。

用途用法： 本品的溶解性能好，常用作天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、聚氨酯橡胶及某些氟橡胶的溶剂。也可用作某些树脂和橡胶胶黏剂的溶剂，还可用作耐油橡胶的溶剂。使用时，可直接加入胶料或胶黏剂中。作胶黏剂的溶剂时，用以调节黏度。

5.4.3.3　乙酸正丁酯

商品名称： 乙酸正丁酯（*n*-butyl acetate）

分子结构： $CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$

CAS 登录号： [123-86-4]

物化性质： 无色透明液体，具中等蒸发速率，有不残留性的轻微果子香气味，工业品通常含有约质量分数 10%的正丁醇。相对密度 0.74～0.90（根据纯度不同而不同），馏程 110～145℃，闪点 37.8～40.6℃，熔点 －73.5℃，沸点 126.6℃。本品易燃，有毒。

用途用法： 直接加入胶料或胶黏剂中用作溶剂，对天然橡胶和丁苯橡胶有极好的作用力，同时也是耐油合成橡胶的很好溶剂，在胶黏剂中主要用以调节胶黏剂的黏度。

5.4.3.4　乙酸异丁酯

商品名称： 乙酸异丁酯（isobutyl acetate）

分子结构：

$$H_3CCOOCH_2{-}\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{CH}}{-}CH_3$$

CAS 登录号： [110-19-0]

物化性质： 无色、具水果味液体，易燃，有特殊气味，但不残留在制品中。相对密度 0.860～0.866，馏程 104～130℃，酸值（以乙酸计）不超过 0.03mg KOH/g，闪点约为 18.9℃，沸点 112～119℃。本溶剂的溶剂性质几乎与乙酸正丁酯一样，但挥发性稍比乙酸正丁酯大。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶的溶剂，并可用以调节胶黏剂的黏度。

5.4.3.5　乙酸异丙酯

商品名称： 乙酸异丙酯（isopropyl acetate）

分子结构：

$$H_3CCOO{-}\overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{CH}{-}CH_3$$

CAS 登录号： [108-21-4]

物化性质： 具有一定气味的无色液体，有一定的毒性。相对密度 0.860～0.874。馏程 81～95℃，闪点约为 2.3℃，酸值（以乙酸计）最大为 0.02mg KOH/g。

用途用法： 可直接加入胶料或胶黏剂中作溶剂，特别适于作天然橡胶和丁苯

橡胶的溶剂，也用作耐油合成橡胶胶黏剂的稀释剂，以调节黏度。

5.4.3.6 乙酸戊酯

商品名称：乙酸戊酯（amyl acctate）

分子结构：$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

CAS 登录号：[628-63-7]

物化性质：无色液体，可燃，易爆。微有香蕉味，但不残留于制品中，本溶剂对人体有麻醉及轻微刺激作用，高浓度乙酸戊酯可引起轻度急性中毒。相对密度 0.857～0.865。馏程 110～150℃，闪点约为 33.9℃。

用途用法：主要用作天然橡胶胶黏剂的溶剂，用它调节胶黏剂的黏度。工作场所最大允许浓度为 0.1mL/L（体积）。

5.4.3.7 甲醇（木醇）

商品名称：甲醇（木醇）（methyl alcohol）

分子结构：CH_3OH

CAS 登录号：[170082-17-4]

物化性质：常态下为无色透明液体，纯品略具乙醇味，有毒，易溶于水，可与水、乙醇、乙醚等以任何比例混合。相对密度 0.7915，熔点－97.8℃，沸点 64.6℃。蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限（体积分数）为 6.0%～36.55%。

用途用法：在橡胶工业中常用作胶黏剂的溶剂。

5.4.3.8 乙醇（酒精）

商品名称：乙醇（酒精）（ethyl alcohol）

分子结构：C_2H_5OH

CAS 登录号：[64-17-5]

物化性质：无色透明液体，易燃，易挥发。相对密度 0.789，熔点－114.3℃，沸点 78.4℃，可以任何比例与水混合。

用途用法：主要在天然橡胶胶黏剂中用作溶剂，以调节黏度，也用作许多胶乳凝聚物的溶剂。

5.4.3.9 正丁醇

商品名称：正丁醇（normal butyl alcohol）

分子结构：$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

CAS 登录号：[71-36-3]

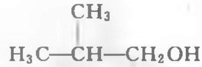
物化性质：无色透明液体，具有芳香味，易燃。相对密度 0.808～0.812，馏程 115～118℃。无机械杂质，稍溶于水，能溶于很多有机溶剂。

用途用法：可作橡胶溶剂，但主要作为胶黏剂溶剂，以调节黏度。

5.4.3.10 异丁醇

商品名称：异丁醇（isobutyl alcohol）

分子结构：



CAS登录号：[78-83-1]

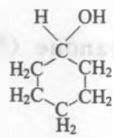
物化性质：无色液体，易燃，具特殊气味，有中等挥发速率。相对密度0.8021～0.8044，闪点29.4℃，沸点106.0～109.0℃，酸度（以乙酸计）最大为0.02%。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶的溶剂，可用于调节氯丁橡胶胶黏剂的黏度。

5.4.3.11 环己醇

商品名称：环己醇（cyclohexanol）

分子结构：



CAS登录号：[108-93-0]

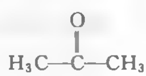
物化性质：室温下是无色液体或具樟脑气味的固体，具吸湿性，其蒸气有毒。相对密度约0.9624，熔点25.2℃，沸点161℃。20℃时在水中的溶解度（质量分数）为3.6%。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶（除丁腈橡胶外）及合成橡胶胶黏剂的溶剂。应用范围和方法与环己烷相同。

5.4.3.12 丙酮

商品名称：丙酮（acetone）

分子结构：



CAS登录号：[67-64-1]

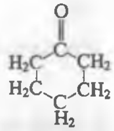
物化性质：无色、透明、易燃、带有愉快气味的液体。相对密度0.790～0.793，丙酮含量不低于99%，按容积蒸出95%时的温度范围为55.5～57.0℃，其蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限（体积分数）为2.55%～12.8%。

用途用法：本溶剂是一种性能良好的溶剂，化学性质比较活泼。常用作丁腈橡胶、丁腈胶乳、再生胶、天然橡胶、合成树脂和橡胶胶黏剂的溶剂，使用时直接加入树脂、胶料或胶黏剂中。本溶剂还用作丁腈橡胶和许多胶乳凝聚物的溶剂及胶黏剂的稀释剂。

5.4.3.13 环己酮

商品名称：环己酮（cyclohexanone）

分子结构：



CAS 登录号：［108-94-1］

物化性质：无色或水白色至浅黄色油状液体，有丙酮的气味，不易燃，长期贮存时，变成淡黄色不易挥发性产物。相对密度为 0.9478，熔点－16.4℃，沸点 156.7℃，闪点 117℃。微溶于水，较易溶于乙醇和乙醚，蒸气与空气形成爆炸性混合物。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶（除丁腈橡胶外）的溶剂，还可直接加入胶黏剂中作稀释剂，以调整黏度。使用方法和功用与环己烷类似。

5.4.3.14 丁酮（甲乙酮）

商品名称：丁酮（甲乙酮）［butanone（MEK）］

分子结构：$CH_3COC_2H_5$

CAS 登录号：［78-93-3］

物化性质：无色液体，极易燃烧，挥发，有强烈的丙酮味。相对密度 0.8061，沸点 79.6℃，冰点－86.4℃，馏程 79～82℃。溶于水、乙醇和乙醚，可与油类混溶。蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限体积分数 2.0%～12.0%。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶及其胶黏剂的溶剂。

5.4.3.15 甲基异丁基甲酮

商品名称：甲基异丁基甲酮［methyl isoburyl ketone（MIAK）］

分子结构：

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

CAS 登录号：［108-10-1］

物化性质：无色液体，带有特殊气味，但不残留在制品中。相对密度 0.812～0.835，沸点 141～148℃。

用途用法：用作天然橡胶、合成橡胶胶黏剂和胶乳的溶剂。

5.4.3.16 甲基戊基甲酮

商品名称：甲基戊基甲酮［methyl *n*-amyl ketone（MAK）］

分子结构：

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-CH_3$$

CAS 登录号：［110-43-0］

物化性质：本溶剂是一种稳定的无色液体，具有柔和的香味。相对密度

0.3405，熔点−42.8℃，沸点169.2℃。可与水以任何比例混合。

用途用法：在橡胶工业中用作溶剂。

5.4.4 其他溶剂

5.4.4.1 二硫化碳

商品名称：二硫化碳（carbon disulphide）

分子式：CS_2

CAS登录号：[75-15-0]

物化性质：无色或黄色油状液体。易燃，精制品几乎无臭味，工业品因含有杂质，一般为黄色并有恶臭，毒性较大。相对密度1.26。熔点−108.6℃，沸点46.3℃，闪点不高于4℃。与无水乙醇、醚、苯、氯仿、四氯化碳、油脂以任何比例混合。本品贮存时，须在液面上加水并保持液体稳定，容器必须密封。并要求单独贮存，不允许与任何物品共同贮存。贮存时隔绝热源火种，贮存过久会变质，贮存和使用时要严防中毒。

用途用法：本品的溶解力极强，能溶解橡胶、树脂、脂肪等多种物质，是天然橡胶、合成橡胶（丁腈橡胶除外）及胶黏剂的溶剂，也作为橡胶冷硫化的硫化剂。因混炼胶中含有硫、氨和氧化锌，因此可产生硫化作用。作胶黏剂的溶剂时直接加入其中，以调节黏度。

5.4.4.2 松节油

商品名称：松节油（turpeution oil）

CAS登录号：[8006-64-2]

物化性质：由大量的蒎烯（质量分数约64%的α-蒎烯与质量分数35%的β-蒎烯）组成的烃的混合物。无色至深棕色液体，具有松香味，有刺激性。沸点155～180℃。易挥发（甚至在室温下也挥发）。溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。

根据所用原料和制法的不同，可分为以下几类。

① 松脂松节油　即普通松节油。用蒸汽蒸馏松脂而得。透明、几乎无色液体，无水，无沉淀。相对密度为0.855～0.865。折射率为1.467～1.475。

② 提取松节油　由松根明子用有机溶剂浸泡加工而得。透明、略带淡黄色，无浑浊物和水。相对密度为0.850～0.864，折射率为1.461～1.477。

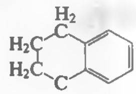
③ 干馏松节油　又分粗制和精制两种。粗制的由蒸馏针叶木材（松根明子和树干明子）而得，黄至深棕色。不含或略含水分。精制品由粗制品经化学加工除去杂质并经蒸汽蒸馏而得。透明、略带淡黄绿色。

用途用法：用作天然橡胶和合成橡胶（丁腈橡胶除外）胶黏剂的溶剂，使用时直接加入胶黏剂中，用以调节胶黏剂的黏度。

5.4.4.3 四氯化萘

商品名称：四氯化萘（tetrahydronaphthalene）

分子结构：



CAS 登录号：[1335-88-2]

物化性质：带有刺激性气味的无色液体。性质稳定，但是长期暴露在空气中可产生聚合和氧化作用。相对密度约为 0.98，沸点约为 206℃，闪点约为 80℃。使用或贮存时应避免水汽吸入。

用途用法：用作天然橡胶和合成橡胶胶黏剂的溶剂，使用时直接加入胶黏剂中，用以调节胶黏剂的黏度。

5.4.4.4 十氢化萘

商品名称：十氢化萘（decahydronaphthalene）

分子结构：



CAS 登录号：[91-17-8]

物化性质：无色、具有类似于萜烯温和味的稳定液体。相对密度 0.895～0.872。熔点－31.5℃，沸点 185.3℃。

用途用法：橡胶工业用溶剂。

5.4.4.5 硝基甲烷

商品名称：硝基甲烷（nitromethane）

分子式：CH_3NO_2

CAS 登录号：[75-52-5]

物化性质：无色透明的易燃液体。纯品微具气味。相对密度 1.1312，熔点－28℃，沸点 101.2℃。20℃时，它在水中的溶解度为 9.8%。长期存放，特别是在有水汽条件下存放时，本溶剂变色并生成腐蚀性产物。虽然在各种通常使用条件下它的性能稳定，但在发生撞击或在压力下加热等特殊条件下会发生爆炸。与强碱作用后生成盐，这种盐在干燥时是炸药。

用途用法：本溶剂对油、树脂、橡胶等都有良好的溶解性，特别适用于丁腈橡胶。

5.4.4.6 硝基乙烷

商品名称：硝基乙烷（nitroethane）

分子式：$CH_3CH_2NO_2$

CAS 登录号：[79-24-3]

物化性质：无色易燃液体，具有稍类似于杏仁的气味。相对密度 1.052。熔点－90℃，沸点 114.0℃。20℃时它在水中的溶解度度为 4.5%，水在其中的溶解度为 0.9%。长期贮存时变色并生成腐蚀性产物。在压力下加热到高温时可爆

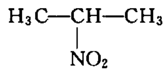
炸。本品与强碱生成盐，在干燥情况下是一种炸药。此外，本品具有与硝基甲烷类似的溶剂性质。

用途用法： 用作丁腈橡胶胶黏剂的溶剂。

5.4.4.7 2-硝基丙烷

商品名称： 2-硝基丙烷（2-*n*itropropane）

分子结构：



CAS登录号： [79-46-9]

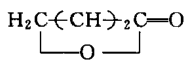
物化性质： 液体。相对密度0.992，熔点−93℃，沸点120.3℃，20℃时在水中的溶解度为1.7%。

用途用法： 用作橡胶的溶剂，或胶浆的防凝胶剂。

5.4.4.8 丁内酯

商品名称： 丁内酯（butyrolactone）

分子结构：



CAS登录号： [96-48-0]

物化性质： 无色油状液体。相对密度1.1286，熔点−44℃，沸点为206℃。与水混溶。溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、苯。

用途用法： 用作聚氨酯橡胶、氟橡胶、聚丙烯腈树脂等的溶剂。

5.5 消泡剂

橡胶制品（如密封胶条、胶管等）在高温常压条件下连续硫化，由于配合剂中存在水分，使成品常常产生气泡。为使这类橡胶制品在硫化时不产生气泡，除所用配合剂在混炼前需彻底烘干外，还需在胶料中添加消泡剂（干燥剂）。消泡剂的主要成分是细微粒径（320目以上）的氧化钙，其机理是氧化钙在混炼和硫化过程中与配合剂中的微量水分化合，生成氢氧化钙，因此，可避免高温硫化时橡胶制品起泡，故名消泡剂，又名干燥剂。

5.5.1 表面涂层氧化钙

商品名称： 表面涂层氧化钙（surface coating calcium oxide）

制造方法： 在不断搅拌的情况下按配方将液体有机物喷洒到氧化钙（320目以上）中，使其被有机物包覆，其作用一方面是可与空气隔离，延长贮存期；另一方面是在胶料中易于分散。

反应式为：

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

物化性质： Ⅰ型消泡剂为微黄色粉状体，Ⅱ型消泡剂为浅灰色膏状体，母体

氧化钙的细度均为 320 目，相对密度为 3.35。氧化钙与水化合生成氢氧化钙。其吸水率理论值为氧化钙添加量质量分数的 32%。由于粒子表面包覆一层有机物，因此，在胶料中易于分散，同时可延长其贮存期。主要技术指标见表 5-28。

表 5-28 主要技术指标

项目	类型	
	Ⅰ型(粉状)	Ⅱ型(膏状)
CaO 含量(以干基计)/%	≥95	≥95
灼烧失重/%	≤25	≤35
筛余物(125)/%	≤0.01	—

用途用法：本品在高温常压连续硫化的橡胶制品中用作消泡剂。胶料添加本品可避免制品硫化时起泡。如门窗的密封胶条、胶管、胶板、胶布等橡胶制品。用量为生胶量质量分数的 10%～20%，在胶料中易分散，对硫化速率无影响，用量在 20 质量份以下对胶料的物理机械性能及热老化性能影响不大。

安全事项：本品应存放在密闭容器中，避免与水、水汽接触。远离热源。

5.5.2 仲辛醇

商品名称：仲辛醇（secondary octyl alcohol）

物化性质：无色油状液体。有气味，相对密度 0.82～0.83，馏程 170～180℃。闪点不低于 65.6℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚。

用途用法：用作天然胶乳和合成胶乳的消泡剂。原则上链长中等的脂肪醇皆可作消泡剂，本品较正丁醇、环己醇、癸醇、十二醇和乙二醇要好。可直接加入胶乳。一般用量（质量分数）为 0.005%～0.02%，用量过多对胶乳有去稳作用。

5.5.3 异构甲基环己醇混合物

商品名称：异构甲基环己醇混合物（mixture of isomeric methylcyclohexanol）

物化性质：无色液体，具樟脑味。相对密度 0.925。馏程 165～180℃，闪点 62.8℃，黏度为 28.140mPa·s（25℃）。

用途用法：用作胶乳的消泡剂。一般用量（质量分数）为 0.5%～1%，也可更多些。

5.6 乳化剂

乳化剂是能使两种或两种以上互不相溶（或部分互溶）的液体，形成稳定的分散体系——乳浊液的物质。乳化剂的作用主要是降低分散相和连续相之间的界面张力，使它们易于乳化，并且在分散相颗粒上带电，形成双电层或形成稳定的、黏度特别高的保护胶体膜，从而阻止分散相的合并聚结，促使乳浊液稳定。

在胶乳工艺中，乳化剂是使用非水液体配合剂时必不可少的物质。选用品种和用量，一般是根据所需乳化液体的 HLB 值和通过试验确定。

5.6.1 芳香族聚乙二醇醚

商品名称：芳香族聚乙二醇醚（aromatic polyglycol ether）

物化性质：黄棕色油状液体。相对密度 1.13，溶于苯、四氯化碳和水。不溶于汽油、乙酸乙酯、乙醇。贮存稳定。

用途用法：用作胶乳的乳化剂，可使增塑剂和油在水中乳化，也可作稳定剂、湿润剂。用作乳化剂时，一般配成质量分数 2%～5%的水溶液，加入被乳化物，强烈搅拌乳化。然后将乳化液加入胶乳中。一般用量为 1 质量份增塑剂加入本品水溶液（质量分数 2%～5%）1 质量份。作胶乳稳定剂时，能有效避免填料、电解质所引起的凝固，根据不同填料，一般加入 2～10 质量份的本品水溶液（质量分数 10%～20%）。本品不影响配合胶乳的黏度和硫化性能，对硫化胶的性能和老化均无影响，也不带来异味。

5.6.2 聚乙烯乙二醇月桂基醚

商品名称：聚乙烯乙二醇月桂基醚（polyethleneglycol laurylether）

物化性质：水溶性固体，HLB 值 20，比表面张力（0.1%溶液）0.622～0.655。非离子表面活性剂。

用途用法：胶乳用乳化剂。乳化、分散、湿润及消泡性能均良好。

5.6.3 聚丙烯乙二醇-聚乙烯乙二醇醚

商品名称：聚丙烯乙二醇-聚乙烯乙二醇醚（polypropyleneglycol polyethyleneglycolether）

物化性质：膏状物，比表面张力（质量分数 0.1%溶液）0.575，非离子表面活性剂。

用途用法：用作胶乳的乳化剂。分散、湿润、消泡性能均良好。

5.6.4 聚醚聚硫醚

商品名称：聚醚聚硫醚（polyether polythioether）

物化性质：棕色蜡状固体。相对密度 1.2。70℃下全部溶解于水。15%水溶液的 pH 值为 2～3。贮存稳定。

用途用法：用作胶乳的乳化剂。可使增塑剂和油在水中乳化，也可作泡沫稳定剂和热敏剂。作乳化剂时用法与上述乳化剂 W（Emulvinw）相似，但对难乳化的物质，宜先将本品一半溶于水并用质量分数 10%的氢氧化钠中和；另一半溶于油，用等量的氢氧化钠中和，然后在高速搅拌下，将溶于油的一半倒入溶于水的一半中，充分搅拌均匀乳化。

本品不影响硫化胶性能、硫化特性以及老化性能。也不带入异味。作泡沫稳

定剂时，能够阻止因搅拌过度而使泡沫胀大和破裂，且能降低泡沫胶乳的黏度，有利于浇模。所得海绵质轻、均匀、表面光滑。

5.6.5 山梨糖醇酐单油酸酯

商品名称： 山梨糖醇酐单油酸酯（sorbitan monooleate）

物化性质： 红褐色油状物，HLB 值为 4.3，pH 中性，没有毒性、刺激性。FDA 认可。

用途用法： 用作胶乳乳化剂。其分散性、湿润性和消泡性强。

5.6.6 烷芳基聚乙二醇醚

商品名称： 烷芳基聚乙二醇醚（alkylaryl polyglycolether）

用途用法： 非离子表面活性剂，用作固体和液体配合剂的乳化剂。也用于分散剂，能使胶乳稳定。

5.6.7 山梨糖醇酐单硬脂酸酯

商品名称： 山梨糖醇酐单硬脂酸酯（sorbitan monostearate）

物化性质： 淡黄褐色蜡状片，HLB 值为 4.7，pH 中性，FDA 认可。

用途用法： 同山梨糖醇酐单油酸酯。

5.6.8 萘磺酸缩合产物的钠盐

商品名称： 萘磺酸缩合产物的钠盐（sodium salts of naphthalene sulphonic acid condensation product）

物化性质： 阴离子表面活性剂。黄色粉末，易溶于水。耐酸、碱和盐。pH 值（1%水溶液）6.5～7.5。

用途用法： 用作胶乳的乳化剂和稳定剂。树脂乳液的稳定剂和保护胶体，以物理和化学的影响提高加工性能。

5.6.9 乙氧基化油酸

商品名称： 乙氧基化油酸（ethoxylated oleic acid）

物化性质： 黄褐色透明油状液体，有异臭，活性成分将近 100%，HLB 值 11。

用途用法： 用作胶乳中油状配合剂乳化的乳化剂。

注：同类的乳化剂还有乙氧基化脂肪醇（Emulan AF）、低乙氧基化对烷基苯酚（Emulan PO）、乙氧基化蓖麻油（Emulan EL）、三乙醇胺单油酸酯（Emulan FM）等。

5.6.10 2-二甲氨基-2-甲基丙醇

商品名称： 2-二甲氨基-2-甲基丙醇（2-dimethylamino-2-methyl-1-propanol）

物化性质：有色液体。相对密度0.95。

用途用法：胶乳用有效的乳化剂和树脂稳定剂。

5.6.11 油酸铵

商品名称：油酸铵（ammonium oleate）

CAS登录号：[544-60-5]

物化性质：黄棕色膏状，10～13℃软化。熔点21～22℃。溶于水，微溶于丙酮、乙醇、苯和四氯化碳。

用途用法：主要用作乳化剂，用量为油的质量分数3%～10%。宜配成10%的水溶液使用。

5.6.12 油酸钾

商品名称：油酸钾（potassium oleate）

CAS登录号：[143-18-0]

物化性质：黄棕色软质固体。折射率1.452。溶于水、乙醇，微溶于乙醚。

用途用法：主要用作乳化剂，也可作机械稳定剂。一般用其20%水溶液，用作乳化剂时用量为油的质量分数3%～5%，作稳定剂用量为质量分数0.1%左右。

5.6.13 硬脂酸铵

商品名称：硬脂酸铵（ammonium stearate）

CAS登录号：[1002-89-7]

物化性质：白色至淡黄色粉末或肥皂状固体，无氨味，但有脂肪味。相对密度0.889。熔点74～76℃。加热至沸点（约110℃）以前产生分解。溶于水、热甲苯，微溶于热乙酸丁酯和乙醇。

用途用法：主要用作乳化剂，用量为油的质量分数3%～10%，一般用其10%水溶液。

5.6.14 硬脂酸钾

商品名称：硬脂酸钾（potassium stearate）

CAS登录号：[593-29-3]

物化性质：白色结晶粉末，溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚、氯仿。

用途用法：乳化剂（用量为油的质量分数3%～5%）和起泡剂（用量为干胶的质量分数2.5%～10%），一般配成10%水溶液使用。

5.6.15 油酸

商品名称：油酸（oleic acid）

CAS 登录号：［112-80-1］

物化性质：纯油酸是无色液体，相对密度 0.895，熔点 4℃，沸点 286℃，在常压下加热至 80～100℃即分解。遇空气（特别是含有不纯物）会氧化成黄棕色，并有恶臭。不溶于水而溶于酸、苯、三氯甲烷、醚等有机溶剂。

用途用法：用作胶乳的乳化剂，或制成钾盐用作起泡剂和模型隔离剂。油酸三乙醇胺可用作乳化剂，用于羊毛脂、油、酯类的乳化。

5.7 增稠剂

根据某些胶乳工艺和制品的需要，为控制和稳定体系的黏度，要使用增稠剂。一般增稠剂同时也是稳定剂，并且具有一定的膏化作用。增稠剂有动物性增稠剂（如酪素等）、植物性增稠剂（如藻酸盐）、矿物性增稠剂（如皂土）、合成或半合成性增稠剂（如聚丙烯酸盐、纤维素衍生物和阳离子表面活性剂等）。

增稠剂过量会导致制品物理机械性能下降，同时也会增加制品的吸水性，因此，生产厚制品时首先应考虑选用高固体含量的胶乳。

增稠剂的作用机理分有如下几类：①增稠剂主要被吸附在橡胶粒子的表面，粒子体积增大，因而胶乳的黏度增高，如酪素、藻朊酸钠和皂土等；②增稠剂进入胶乳水相，主要增加水相（乳清）的黏度，从而提高胶乳的黏度，如聚乙烯醇和聚乙二醇等；③前两项作用机理同时发生作用，如聚丙烯酸盐、甲基纤维素和羧甲基纤维素等。

5.7.1 高分子有机酸的铵盐

商品名称：高分子有机酸的铵盐（ammonium salt of a high polymer organic acid）

物化性质：约 10%水溶液，干膜发硬、发脆，溶于水。

用途用法：用作天然胶乳、合成胶乳、树脂乳液的增稠剂。对胶膜物性和老化性能不产生影响，有时在电解质存在下增黏效果下降，还有稳定剂的作用。

5.7.2 羧甲基纤维素钠

商品名称：羧甲基纤维素钠（Na-carboxymethyl cellulose）

CAS 登录号：［9004-32-4］

物化性质：80 目全通过的粉末，平均分子量为 27000～250000，1%水溶液 pH 值为 6.5～8.5，易溶于冷水、温水和黏稠溶液。黏度不随时间变化，FDA 认可（黏着剂）。

用途用法：用作胶乳、乳液的增稠剂，作为稳定剂也有效，特别是用作栽绒地毯背衬涂料的增黏时更能发挥效果。还有，在干胶中对于 TiO_2、ZnO_2 有分散效果，与表面活性剂并用作为隔离剂。

5.7.3 丙烯酸聚合物的水溶液

商品名称： 丙烯酸聚合物的水溶液（aqueous solution of acrylic polymer）

物化性质： 丙烯酸盐高黏度的水溶性聚合物，黄褐色氨溶液。干燥形成透明、硬的非黏性的水溶性薄膜。与丙三醇、丙三醇置换体水溶性可塑剂相溶。

用途用法： 用作水溶性乳液的增稠剂、乳化剂、保护胶体。

5.7.4 丙烯酸乳液共聚物

商品名称： 丙烯酸乳液共聚物（acrylic emulsion copolymer）

物化性质： 乳白色乳液，相对密度 1.08，黏度 20mPa·s，固体含量 40%，pH 值为 3，阴离子表面活性剂。

用途用法： 用作天然胶乳和合成胶乳的增稠剂、颜料分散剂。

5.7.5 交联丙烯酸乳液共聚物

商品名称： 交联丙烯酸乳液共聚物（crosslinked acrylic emulsion copolymer）

物化性质： 乳白色乳液，相对密度 1.054，黏度 4.0mPa·s，固体含量 28%，pH 值 3.5。

用途用法： 用作天然胶乳和合成胶乳增稠剂、颜料分散剂。

5.7.6 聚甲基丙烯酸铵水溶液

商品名称： 聚甲基丙烯酸铵水溶液（aqueous solution of ammonium polymethacrylate）

物化性质： 透明黏稠性浆状，相对密度 1.05，溶于水。

用途用法： 用作天然胶乳和合成胶乳增黏剂，多用于浸渍配合，色调良好。

5.7.7 聚丙烯酸铵

商品名称： 聚丙烯酸铵（ammonium polymethacrylate）

CAS 登录号： [9003-03-6]

(1) Acrysol G-110，Rohm & haas 公司（美国）生产。

物化性质： 无色浑浊水溶液，相对密度 1.07，黏度 170mPa·s，固体含量 22%，pH 值 8.5～9.5，阴离子表面活性剂。

用途用法： 用作天然橡胶和合成胶乳的增稠剂、颜料分散剂和湿润剂等。

(2) Tetol A1，Anchor Chem.（英国）生产。

物化性质与用途用法： 灰棕色黏稠液体，有强的增黏作用。

5.7.8 聚丙烯酸钠

商品名称： 聚丙烯酸钠（sodium polyacrylate）

CAS 登录号：[9003-04-7]

物化性质：透明黏稠液体，相对密度 1.064，黏度（25℃）15000mPa·s，固体含量 12.5%，pH 值 8.5～9.5，阴离子表面活性剂。

用途用法：用作天然胶乳和合成胶乳增稠剂。

5.7.9 改性聚丙烯酸钠

商品名称：改性聚丙烯酸钠（sodium polyacrylate）

物化性质：黏稠液体，相对密度 1.08，黏度 50000～100000mPa·s，固体含量 15%。

用途用法：与胶乳、乳液相溶性好，可长时间维持所希望的黏度。

5.7.10 部分氧化聚丙烯酸酯

商品名称：部分氧化聚丙烯酸酯（partial oxided polyacrylate）

物化性质：固体含量为 10%的液体，黏度 7000～13000mPa·s，pH 值 7.5～8.5。

用途用法：用作胶乳增稠剂和稳定剂，混合性好，增黏效果大。

5.7.11 乙烯基聚合物的钾盐

商品名称：乙烯基聚合物的钾盐（potassium salt of vinyl polymers）

物化性质：透明黏稠液体，固体含量 10%，相对密度 1.05，黏度 1200～1800mPa·s，pH 值 10.0～10.5。

用途用法：用作天然胶乳和合成胶乳的增稠剂和黏度稳定剂。

5.7.12 羟乙基纤维素

商品名称：羟乙基纤维素（cellulose hydroxyethylether）

CAS 登录号：[9004-62-0]

物化性质：乳白色粉末，相对密度 1.38～1.40，软化点不低于 141℃。

用途用法：用作胶乳的增稠剂和分散剂，在乳液聚合时能保护胶粒。

5.7.13 藻酸钾

商品名称：藻酸钾（potassium alginate）

CAS 登录号：[9005-36-1]

物化性质：褐色颗粒状粉末，无臭、无毒。

用途用法：作为增稠剂、脱模剂，用于橡胶、胶乳的配合、树脂乳化和黏合。

5.7.14 藻酸钠

商品名称：藻酸钠（sodium alginate）

CAS登录号：［9005-38-3］

物化性质： 乳白色颗粒状粉末。无臭无毒。溶于水后成粒状溶液。不溶于醇、氯仿和醚。

用途用法： 增稠剂、脱模剂，用于橡胶、胶乳配合，树脂乳化及黏合。一般用量为胶乳总量的0.5%～2.0%。在氧化锌存在的情况下，适宜用本品作增稠剂。不宜长期存放，以免膏化。此外，使用时应除去重金属离子，以免与本品产生沉淀。还用作润滑剂、渗透控制剂和黏合有效时间控制剂。

5.7.15 藻酸铵

商品名称： 藻酸铵（ammonium alginate）

CAS登录号：［9005-34-9］

物化性质： 黄色粉末或晶粒状。无臭、无毒。相对密度1.50，溶于水后黏度很大。

用途用法： 天然胶乳和合成胶乳浓缩膏化剂，一般用量为水相的0.3%～1%，使用前先配成2%～3%的水溶液，然后再注入胶乳中，不断搅拌。最好随用随配，以免变质。若溶液需放置较长时间应在溶液中加防腐剂和氧。本品只限于在碱性溶液内使用。若使用藻朊酸酯如藻朊酸丙二醇酯，不受重金属离子的干扰，也不受酸的影响。还用作增稠剂和稳定剂。

5.7.16 藻酸钙

商品名称： 藻酸钙（ammonium alginate）

CAS登录号：［9005-35-0］

物化性质： 浅棕色粉末。

用途用法： 用作增稠剂。将本品分散于胶乳后，再加入透明的偏磷酸钠或碳酸铵溶液搅匀，便可增稠。

5.7.17 溴化十六烷基三甲铵

商品名称： 溴化十六烷基三甲铵（cetyltrimethyl ammonium bromide）

物化性质： 晶状固体。熔点237～243℃，溶于水、乙醇，微溶于丙酮，不溶于醚和苯。

用途用法： 用作胶乳的增稠剂，与扩散剂NF并用后特别适合于高黏度的涂料配合。用时需加热水稀释成10%的溶液。在含有氧化锌及胶凝剂的泡沫胶乳中加入本品后不仅有增稠作用，还能防止泡沫破裂。与聚乙二醇并用有助于海绵制品脱模。本品还可作为阳性胶乳分散剂。

5.7.18 硅酸铝镁

商品名称： 硅酸铝镁（magnesium aluminium silicate）

CAS登录号：［1327-43-1］

物化性质：天然产物。主要成分 $MgAl(SiO_4)_2 \cdot 2H_2O$，乳白色粉末，无臭无毒，相对密度 2.36。

用途用法：用作胶乳的增稠剂，有增稠、悬浮、流平作用，配成水胶体后加入胶乳。

5.7.19 皂土（膨润土）

商品名称：皂土（膨润土）（bentonite）

CAS 登录号：[1302-78-9]

物化性质：天然产物。主要成分 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$，黄白色至灰黑色固体，在水中溶胀性很大，能达到原体积 10 倍以上。

用途用法：用作胶乳的增稠剂。使用时加入 7～15 倍的水调成糊状，然后加入少量的氨或其他碱，可增加黏度。在海绵生产中也用作硅氟化物的分散剂和稳定剂。在分散体中加入少量皂土以减缓分散体沉淀和黏结。

5.7.20 精制皂土

商品名称：精制皂土（refined bentonite）

物化性质：不含砂质的中性精制品，在水中分散容易膨润，具有高黏度可调性。

用途用法：与胶乳混合后黏度可提高，增加浸渍、铸型制品的附着量。防止缺陷，加工性好，还可用作海绵的稳泡剂。

5.7.21 化学改性沉淀碳酸钙

商品名称：化学改性沉淀碳酸钙（chemical modified precipitated calcium carbonate）

物化性质和用途用法：在方解石制的沉淀碳酸钙粒子表面用有机化合物进行化学改性，是经济的无机增稠剂。

5.7.22 其他增稠剂产品

(1) Acusol 丙烯酸乳液，Rohm & Haas（美国）生产。用作增稠剂、乳化剂和稳定剂。

(2) Acusol 830 酸壳（acid containing）丙烯酸乳液共聚物，Rohm & haas（美国）生产。用作天然胶乳和合成胶乳、乳液的增稠剂，颜料悬浮剂。

(3) Alcogum 6625、6940、6945 聚丙烯酸钠，Alco 化学公司（美国）生产。在天然、冷丁苯、热丁苯、羧基丁苯、丁腈、氯丁等胶乳中有宽广的应用。用作增稠剂，有杰出的流动特性，特别适用于起泡配方。

(4) Alcogum L-11 酸壳（acid containing）丙烯酸共聚物乳液，Alco Chem. Corp.（美国）生产。用于天然胶乳和合成胶乳就地（in-situ）型增稠剂，中和时功能性酸增稠。

(5) Alcogum L-12 酸壳丙烯酸共聚物乳液，Alco 化学公司（美国）生产，是一就地型增稠剂，它满足胶乳、乳液的稳定需要，对于很多合成胶乳、合成胶乳配料和合成胶乳涂料体系是一种有效的增稠剂。

(6) Alcogum L-31 酸壳丙烯酸共聚物乳液，Alco 化学公司（美国）生产。对天然胶乳和合成胶乳、丙烯酸胶乳是一种就地型增稠剂，中和时功能性酸增稠，在高固体含量的涂料体系中特别有效。

(7) Alcogum L-36 酸壳丙烯酸三元共聚物乳液，Alco 化学公司（美国）生产。本品是由纸张涂料配方发展起来的，允许在维持更低的 B 型黏度下得到更好的涂料流动性。

(8) Alcogum SL-70、SL-76 丙烯酸缔合的聚合物，Alco 化学公司（美国）生产。在胶乳和水基体系有各种应用，对树脂乳液、O-W 乳液和染料浓度增黏方面也有效。

(9) Alcogum TSB 聚丙烯酸钠，Alco 化学公司（美国）生产。TSB 是为提高发泡生成物和稳定性而设计的，其稳定性是为允许更好地控制涂层质量，本品是一种改进聚丙烯酸钠缔合的三元共聚物，用于中性和碱性水体系的增稠。

(10) Alcogum VEP-1、VEP-11 聚丙烯酸钠，Alco 化学公司（美国）生产。固体含量 13%，黏度 25000mPa·s，pH 值 9，淡黄色。船运桶装、散装和轻便装（手提等）。用于丁苯、氯丁、丙烯酸乙酸乙烯和乙烯乙酸乙烯等胶乳配料的增稠。通常，对于碱性胶乳它是一种令人满意的增稠剂。

(11) Cellosize Hydroxyethyl Cellukose 羟基醚纤维素，Union Carbide 公司（美国）生产。

5.8 偶联剂

偶联剂是一种能增进无机物与有机物之间黏合性能的助剂，可理解为这两种材料之间的结合剂。偶联剂的种类很多，按化学结构可分为有硅烷类、钛酸酯类、含磷化合物类、胺类和络合物类等。

硅烷偶联剂是偶联剂中品种最多、用量最大的偶联剂。通常是在同一个硅原子上含有两种具有不同反应活性基团，可用 $RSiX_3$ 的形式表示。式中 X 代表能够水解的烷氧基，如甲氧基、乙氰基及氯等，它可与具有亲水性表面的无机填料，如玻璃纤维、硅酸盐、二氧化硅等发生化学反应，生成 Si—O—Si 化学键；R 是具有反应活性的有机基团，如乙烯基、氨基、甲基丙烯酸酯基、巯醇基等。在催化剂作用下，它与有机聚合物发生反应，变成聚合物的有效部分。因此，硅烷偶联剂在两种物质界面处起着架桥作用。

5.8.1 苯胺甲基三甲氧基硅烷

化学名称： 苯胺甲基三甲氧基硅烷（amilinomethyl trimethoxy silane）

分子结构： $C_6H_5NHCH_2Si(OCH_3)_3$

CAS 登录号：[77855-73-3]

物化性质：透明淡黄色液体。沸点 135～137℃ [1.1kPa (8mmHg)]。溶于醇、醚、酯等，可以配成各种溶液使用。遇水后发生水解聚合而变质。

用途用法：本品在南大-42 的基础上合成，它除保留原来的强极性基团（苯胺基团）外，还含有比较活泼的甲氧基团，故在空气中能较快地自行水解和缩合，所以比较适用作表面处理剂，以促使室温硫化硅橡胶与其他材料相黏合。本品也是橡胶工业用偶联剂。本品因含苯胺基团，遇光后颜色逐渐变深，故应贮存在棕色瓶中。本品涂在金属等表面，并暴露一段时间后，便与空气中的湿气作用，在金属表面逐步缩合形成低聚体，借助分子中强极性的苯胺基团而黏附在金属表面上。

5.8.2 苯胺甲基三乙氧基硅烷

化学名称：苯胺甲基三乙氧基硅烷（anilinomethyl triethoxy silane）

分子结构：$C_6H_5NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$

CAS 登录号：[3473-76-5]

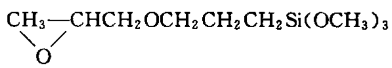
物化性质：淡黄色油状液体。能溶于醇、酮、醚、酯、烃等溶剂中，不溶于水。相对密度 1.0210，沸点 132℃，折射率 1.4857。本品暴露在空气中会逐渐水解缩合，见光颜色逐渐变深，故应贮存在密封好的棕色玻璃瓶中。如贮存不当发生变质，可先行减压蒸馏，收集沸点纯晶。

用途用法：本品可用作室温硫化硅橡胶的增黏剂，以及橡胶工业的表面处理剂和偶联剂。

5.8.3 γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷

化学名称：γ-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷（γ-glycidylpropyltrimethoxy silane）

分子结构：



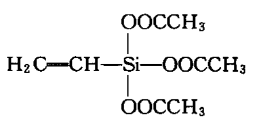
物化性质：淡黄色透明液体。相对密度 1.06，折射率 1.427，着火点 135℃，沸点 290℃。

用途用法：用作氯醚橡胶的偶联剂，可提高填充白炭黑的硫黄硫化丁苯橡胶、三元乙丙橡胶的物理机械性能。

5.8.4 乙烯基三乙酰氧基硅烷

化学名称：乙烯基三乙酰氧基硅烷（vinyltriacetoxy silane）

分子结构：



物化性质：无色透明液体，具有酯味。溶于甲醇、乙醇、异丙醇、甲苯、丙酮等有机溶剂。相对密度0.894，折射率1.3961，沸点160.5℃。在空气中遇水蒸气缓慢水解，生成相应的硅醇。

用途用法：本品为不饱和型偶联剂，是有机硅偶联剂的重要品种，用于玻璃纤维的表面处理，提高与树脂、橡胶的粘接性，并适用于顺丁橡胶、二元乙丙橡胶或三元乙丙橡胶的偶联剂。

5.8.5 乙烯基三甲氧基硅烷

化学名称：乙烯基三甲氧基硅烷（vinytrimethoxy silane）

分子结构：$H_2C{=}CHSi(OCH_3)_3$

CAS登录号：[2768-02-7]

物化性质：具有酸味的无色透明液体。相对密度0.9650，折射率1.3924。遇水缓慢水解，形成相应硅醇，反应温和。

用途用法：本品是一种重要的有机硅偶联剂，常用作玻璃纤维表面处理剂。本品可与乙烯、丙烯、丁烯等多种单体共聚，或与相应的树脂接枝共聚，形成特种用途的改性高分子化合物。本品是硅橡胶与金属黏结的良好促进剂。

5.8.6 *N*-*β*-(氨基乙基)-*γ*-氨丙基三甲氧基硅烷

化学名称：*N*-*β*-(氨基乙基)-*γ*-氨丙基三甲氧基硅烷[*N*-*β*-(aminoethyl)-*γ*-aminopropyl trimethoxy silane]

分子结构：$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

物化性质：无色透明液体。相对密度1.01～1.02，折射率1.4416～1.4423，沸点136～138℃ [1.3kPa (10mmHg)]。能与乙醇、乙醚、丙酮、甲苯、二甲苯等相混溶。溶于水，呈碱性。受潮发生水解。加热至130℃以上发生少量缩合。

用途用法：氨基型偶联剂。用作聚氨酯橡胶、三元乙丙橡胶、丁苯橡胶及环氧树脂等的偶联剂。

5.8.7 乙烷基三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷

化学名称：乙烷基三-(2-甲氧基乙氧基) 硅烷 [vinyl tri(2-methoxyl ethoxyl silane)]

分子结构：$H_2C{=}CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

物化性质：无色或淡黄色透明液体。相对密度1.04。折射率1.427。沸点285℃，着火点66℃。溶于水、乙醇、丙酮，可调制成pH值为4.5的透明水溶液。

用途用法：本品用作顺丁橡胶、二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶的偶联剂。

5.8.8 *γ*-氨基丙基三乙氧基硅烷

化学名称：*γ*-氨基丙基三乙氧基硅烷（*γ*-aminopropyl triethoxy silane）

分子结构： $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$

物化性质： 透明淡黄色液体。相对密度 0.94。折射率 1.420。沸点 217℃。着火点 104℃。可溶于水。

用途用法： 用作三元乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和聚氨酯橡胶的偶联剂。

5.8.9 乙烯基三叔丁基过氧硅烷

化学名称： 乙烯基三叔丁基过氧硅烷（vinyltri-*tert*-butylperoxy silane）

分子结构： $H_2C{=}CH{-}Si{+}OOC(CH_3)_3]_3$

物化性质： 无色或微黄色透明液体。遇热易分解，遇水也分解，是一种不稳定的过氧硅烷。使用时不得将本品单独加热到 100℃以上。沸点 78℃［1.3kPa (10mmHg)］。相对密度 0.9576。折射率 1.4237。分解温度 147.5℃（爆炸）。放置后有少许沉淀，使用时稍加振荡，不影响使用效果。本品应避光保存在阴凉干燥处。

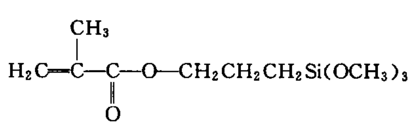
用途用法： 本品适用于各种聚合物（包括各种橡胶与塑料）与金属或某些无机物的偶合粘接（如硅橡胶、氟橡胶、乙丙橡胶、聚乙烯、聚丙烯与各种金属或某些无机材料），也适用于两种聚合物间的偶合粘接。

本品的普遍使用方法有两种：直接混炼法与涂布法。前一种方法是把 2～3 份本品直接混入高聚物中，混炼均匀后压延成片状物与被粘物紧密压合在 150℃下硫化 40min 或在 180℃下硫化 20min；后一种方法是把含本品的 40%甲苯溶液用甲苯稀释至 2%～20%。首先对被粘物进行磨光和溶剂脱蜡预处理（常用溶剂有四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、丙酮等），再将含本品的溶液涂刷在被粘物的粘接表面上，待溶剂挥发后，压合紧实，升温硫化。

5.8.10 γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷

化学名称： γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷［γ-(methacryloxy)propyltrimethoxy silane］

分子结构：



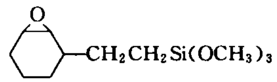
物化性质： 淡黄色透明液体。相对密度 1.04。折射率 1.429。沸点 255℃，着火点 138℃。

用途用法： 用作顺丁橡胶、二元或三元乙丙橡胶的偶联剂。

5.8.11 β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷

化学名称： β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷［β-(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyl trimethoxy silane］

分子结构：



物化性质：淡黄色透明液体。相对密度 1.05。折射率 1.449。沸点 310℃。着火点 146℃。溶于许多有机溶剂。调制水溶液时使用水和乙醇的混合溶剂。

用途用法：环氧树脂、苯酚树脂及橡胶用偶联剂。

5.8.12 γ-巯基丙基三甲氧基硅烷

化学名称：γ-巯基丙基三甲氧基硅烷［γ-mercaptopropyltrimethpoxy silane］

分子结构：$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

物化性质：无色透明液体。相对密度 1.47。折射率 1.440。沸点 212℃，着火点 102℃。

用途用法：用作三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶、聚硫橡胶及氯醚橡胶等的偶联剂，能使橡胶和白炭黑等无机填料产生很好的偶联，显著提高制品的物理机械性能。

5.8.13 甲基三甲氧基硅烷

化学名称：甲基三甲氧基硅烷（methyltrimethoxy silane）

分子结构：$CH_3Si(OCH_3)_3$

物化性质：无色透明液体。具有酯味。遇水水解，生成相应硅醇。相对密度 0.950～0.954。折射率 1.3677～1.3697。

用途用法：本品为通用型有机硅偶联剂，用作玻璃纤维表面处理剂和增强塑料层压品的处理剂，可提高制品的机械强度、耐热性和防潮性能。本品易与多种单体共缩聚，制成特种用途的交联高分子化合物。本品也是特种橡胶的填料二氧化硅的偶联剂。

5.8.14 乙烯基三氯硅烷

化学名称：乙烯基三氯硅烷（vinyltrichoro silane）

分子结构：$H_2C{=}CHSiCl_3$

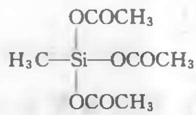
物化性质：无色（有时呈淡黄色）液体。相对密度 1.2640。折射率 1.4365。熔点－95℃。沸点 91℃。溶于有机溶剂。易水解、醇解。为降低水解速率，调制水溶液时可使用水与丙酮或甲苯的混合溶剂。

用途用法：本品为常用的有机硅偶联剂。由于具有不饱和基团和活泼氯根，故遇水后剧烈水解，生成相应硅醇。可用作玻璃纤维表面处理剂和增强塑料层压品的处理剂，也可用于含氯树脂的改性和橡胶工业的偶联剂。

5.8.15 甲基三乙酰氧基硅烷

化学名称：甲基三乙酰氧基硅烷（methyltriacetoxy silane）

分子结构：



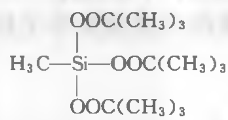
物化性质：无色透明液体，有时在常温析出结晶。相对密度 1.677。折射率 1.4068。熔点 87～88℃［0.4kPa(3mmHg)］。沸点 40.5℃。

用途用法：本品是单组分室温硫化硅橡胶的硫化剂。可用于塑料、尼龙、陶瓷、铝等与硅橡胶的黏合，硅橡胶绝缘密封罐注腻子的面化剂及医用硅橡胶制品的粘接促进剂。

5.8.16 甲基三叔丁过氧基硅烷

化学名称：甲基三叔丁过氧基硅烷（methyltri-*tert*-butylperoxy silane）

分子结构：



物化性质：本品属有机过氧化物，高温时易分解。使用时不得将本品单独加温到 100℃以上。遇水发生分解。放置后有少许沉淀物，使用时稍加振荡，不影响使用效果。相对密度 0.9448。折射率 1.4097。分解温度 150℃。

用途用法：适用于硅橡胶、氟橡胶、乙丙橡胶等与多种金属、织物的粘接，还可用作高温聚合引发剂。

5.8.17 γ-氯代丙基三甲氧基硅烷

化学名称：γ-氯代丙基三甲氧基硅烷（γ-chloropropyltrimethoxy silane）

分子结构：$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

物化性质：淡黄色透明液体。相对密度 1.08。折射率 1.418。沸点 1921℃，溶于许多有机溶剂，在 pH 值为 4.0～4.5 的水溶液中经搅拌可完全水解。

用途用法：用作橡胶工业的偶联剂，还可作聚氨酯胶黏剂。

5.8.18 *N*-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷

化学名称：*N*-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷［*N*-β-(aminoethyl)-γ-aminopropylmethyldimethoxy silane］

分子结构：



物化性质：相对密度 0.97。折射率 1.445。溶于水。

用途用法：本品为含氨基硅烷偶联剂。适用于环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂，也可作橡胶偶联剂。

5.8.19 γ-氨丙基三乙氧基硅烷

化学名称： γ-氨丙基三乙氧基硅烷（γ-aminopropyltriethoxy silane）

分子结构： $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$

物化性质： 分子量 221。相对密度 0.94。沸点 217℃。折射率 1.420。可溶于水。

用途用法： 本品为一种应用广泛的含氮基硅烷偶联剂。适用于聚氯乙烯、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯、聚丙烯等，在聚氯乙烯中有特别好的效果。

5.8.20 乙烯基三乙氧基硅烷

化学名称： 乙烯基三乙氧基硅烷（vinyltriethoxy silane）

分子结构： $H_2C{=}CHSi(OC_2H_5)_3$

物化性质： 相对密度 0.90。折射率 1.395。溶于醇类、酮类和酯类溶剂。

用途用法： 含乙烯基硅烷偶联剂，可用于橡胶与白炭黑的偶联。

5.8.21 γ-脲基丙基三乙氧基硅烷

商品名称： γ-脲基丙基三乙氧基硅烷（γ-ureidopropyltriethoxy silane）

分子结构：

$$H_2N-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NHCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$$

物化性质： 分子量 264。相对密度 0.91。折射率 1.386。溶于水。

用途用法： 本品为含酰氨基的硅烷偶联剂。

5.8.22 γ-脒基硫代丙基三羟基硅烷

化学名称： γ-脒基硫代丙基三羟基硅烷（γ-amidinothiopropyltrihydroxy silane）

分子结构：

$$H_2N-\overset{\overset{\large NH}{\|}}{C}-S-CH_2CH_2CH_2Si(OH)_3$$

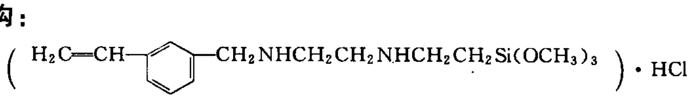
物化性质： 无色或淡黄色的 50%水溶液。相对密度 1.190。

用途用法： 用作偶联剂。

5.8.23 盐酸 N′-(3-乙烯基苄基)-β-氨乙基-γ-三甲氧基硅烷基丙基胺

化学名称： 盐酸 N′-(3-乙烯基苄基)-β-氨乙基-γ-三甲氧基硅烷基丙基胺［N′-(3-vinylbenzyl)-β-amino ethyl-γ-trimethoxy silylpropylamine hydrochloride］

分子结构：



物化性质： 相对密度 0.933。折射率 1.414。可溶于醇类，以 50%的甲醇溶

液在水中可以乳化。

用途用法：本品为阳离子型硅烷偶联剂，特别适用于热塑性树脂与玻璃纤维或金属的复合材料，可改善它们之间的黏合性，也可用于其他填充剂的表面处理。

5.8.24 γ-(多亚乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷

化学名称：γ-(多亚乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷 [γ-(polyethyleneamino) propyltrimethoxy silane]

分子结构：$H_2N(CH_2CH_2NH)_nCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

物化性质：相对密度 0.91。折射率 1.442。商品形式是含硅烷 50%的液体。

用途用法：本品为含氨基的硅烷偶联剂。

5.8.25 双(3-三乙氧基硅烷丙基)四硫化物

化学名称：双(3-三乙氧基硅烷丙基)四硫化物 [bis-(3-thiethoxy silylpropyl)-tetrasulfide]

分子结构：$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2—S_4—CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$

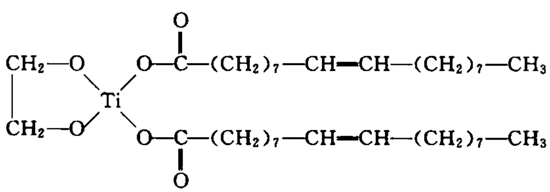
物化性质：浅黄色液体。相对密度 1.073±0.003。折射率 1.4820±0.003。黏度 (9.5±0.5)mPa·s。pH 值 7。溶于低级醇、酮、苯、甲苯、卤代烃等，不溶于水。

用途用法：本品是一种多功能硅烷偶联剂，对白炭黑的补强性能显著。本品也是一种有效的抗返原性硫化剂。在橡胶工业中可作为硫化剂、活性剂、补强剂、软化剂和增黏剂，可提高胶料的拉伸强度、耐磨性和拉伸疲劳性和弹性。

5.8.26 二油酰基钛酸亚乙酯

化学名称：二油酰基钛酸亚乙酯 (dioleoyl ethylene titanate)

分子结构：



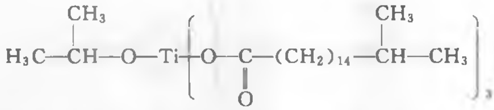
物化性质：红棕色油状液体。黏度不大于 500mPa·s。相对密度 0.9796。闪点 120℃。碘值 70～80g I_2/100g。

用途用法：本品在乙丙橡胶炭黑填充体系、丁腈橡胶和氯丁橡胶白炭黑填充体系中均具有一定的偶联效果，能提高胶料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率，也能明显改善胶料的老化性能。

5.8.27 三异硬脂酰基钛酸异丙酯

化学名称：三异硬脂酰基钛酸异丙酯 (isopropyl triisostearoyl titanate)

分子结构：



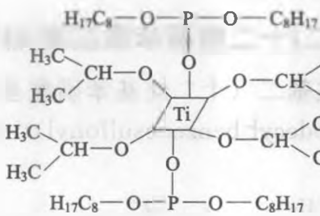
物化性质： 红棕色油状液体。黏度 164.5mPa·s。相对密度为 0.9897。闪点 179℃。

用途用法： 由于本品的独特结构，应用于高分子复合材料时，可保证材料具有优良的拉伸强度，良好的弹性和冲击性能及理想的加工成型特性。它加入乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶中后，在乙丙橡胶炭黑填充体系、丁腈橡胶、氯丁橡胶和天然橡胶白炭黑填充体系中均有偶联效果，能提高胶料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率，并可明显改善胶料的老化性能。

5.8.28　二(亚磷酸二辛酯)钛酸四异丙酯

化学名称： 二(亚磷酸二辛酯)钛酸四异丙酯［tetraisopropyl di(dioctylphosphito) titanate］

分子结构：

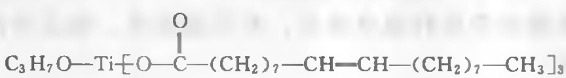


用途用法： 本品为配位体型钛酸酯偶联剂，用于聚氯乙烯糊/碳酸钙体系，有降低黏度的效果。

5.8.29　三油酰基钛酸异丙酯

化学名称： 三油酰基钛酸异丙酯（isopropyl rtioleoyl titanate）

分子结构：



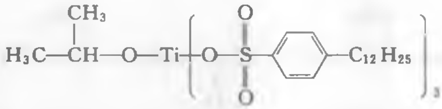
物化性质： 红色液体。黏度 39.6mPa·s。相对密度 0.9845。闪点 197℃。

用途用法： 本品在乙丙橡胶炭黑填充体系、丁腈橡胶及氯丁橡胶的白炭黑填充体系中有一定的偶联效果，能提高胶料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率，也能明显改善胶料的老化性能。

5.8.30　三(十二烷基苯碳酰基)钛酸异丙酯

化学名称： 三(十二烷基苯碳酰基)钛酸异丙酯（isopropyl tridodecyl benzesulfonyl titanate）

分子结构：

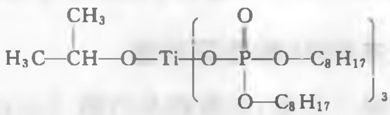


用途用法：本品为单烷氧基型钛酸酯偶联剂。水解稳定性高，热稳定性也好，但易发生酯交换反应。

5.8.31 三(二辛基磷酰氧基)钛酸异丙酯

化学名称：三(二辛基磷酰氧基)钛酸异丙酯 [isopropyl tri(dioctylphosphato)titanate]

分子结构：

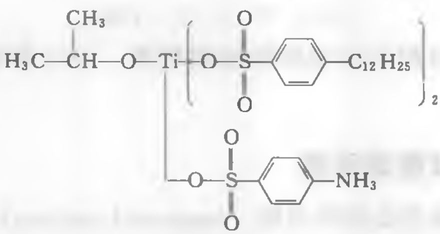


用途用法：本品为单烷氧基磷酸酯型钛酸酯偶联剂。热稳定性和水解稳定性良好，有一定的阻燃效果，可提高制品的冲击性能。

5.8.32 4-氨基苯磺酰基二(十二烷基苯磺酰基)钛酸异丙酯

化学名称：4-氨基苯磺酰基二（十二烷基苯磺酰基）钛酸异丙酯 [isopropyl 4-aminobenzenesulfonyl di(dodecyl benzenesulfonyl)titanate]

分子结构：

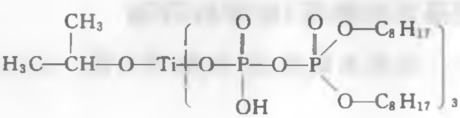


用途用法：本品为单烷氧基钛酸酯偶联剂，具有良好的热稳定性。适用于软质聚氯乙烯、合成橡胶等填料填充体系，有交联效果，制品的冲击性能、热稳定性及定伸应力较高。

5.8.33 三(二辛基焦磷酰氧基)钛酸异丙酯

化学名称：三(二辛基焦磷酰氧基)钛酸异丙酯 [isopropyl tri(dioctylpyrophosphato)titanate]

分子结构：

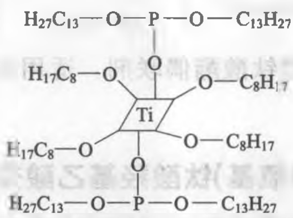


用途用法：本品为单烷氧焦磷酸酯基型钛酸酯偶联剂，有吸收游离水的作用，对含湿量较高的填料偶联效果好。可增加填充量，改善加工性能并提高制品的冲击性能。

5.8.34　二[二(十三烷基)亚磷酸酯]合四辛氧基钛

化学名称：二[二(十三烷基)亚磷酸酯]合四辛氧基钛[tetraoctyloxytitanium di(ditridecylphosphite)]

分子结构：

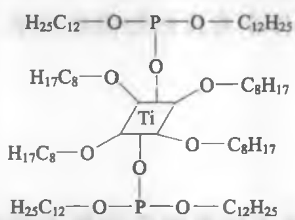


用途用法：本品为配位体型钛酸酯偶联剂。有提高填充量，降低黏度，改善散热性、颜料分散性和耐酸性等效果。

5.8.35　二(二月桂基亚磷酸酯)合四辛氧基钛

化学名称：二(二月桂基亚磷酸酯)合四辛氧基钛 [tetraoctyloxytitanium di(dilaurylphosphite)]

分子结构：

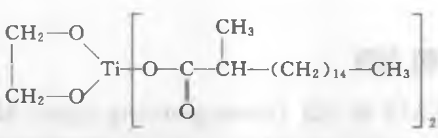


用途用法：本品为配位体型钛酸酯偶联剂，特性和用途与 KR-46B 类似。

5.8.36　二异硬脂酸基钛酸亚乙酯

化学名称：二异硬脂酸基钛酸亚乙酯 (diisostearoyl ethylene titanate)

分子结构：



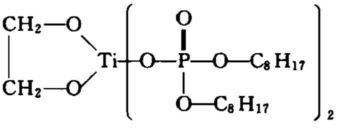
用途用法：本品为螯合型钛酸酯偶联剂，特别适合于水分含量高的填料，如陶土、滑石粉、湿法二氧化硅、硅酸铝、炭黑等，有良好的偶联效果，可提高制

品的冲击强度，增加填充量，改善加工流变性能。

5.8.37 二(二辛基磷酸氧基)钛酸亚乙酯

化学名称： 二(二辛基磷酸氧基)钛酸亚乙酯［di(dioctylphosphato)ethylene titanate］

分子结构：

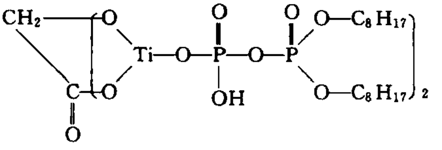


用途用法： 本品为螯合型钛酸酯偶联剂，适用水分含量高的填充体系，其特点和用途与 KR-201 相似。

5.8.38 二(二辛基焦磷酰氧基)钛酸羟基乙酸交酯盐

化学名称： 二(二辛基焦磷酰氧基)钛酸羟基乙酸交酯盐［titanium di(dioctylpyrophosphato)oxyacetate］

分子结构：



用途用法： 本品为螯合型钛酸酯偶联剂，吸湿性强，对低密度聚乙烯/陶土、软质聚氯乙烯/碳酸钙等填充体系有良好的偶联效果，可提高填充量和冲击强度，改善加工流变性。

5.9 均匀剂

均匀剂的主要功能是解决不同溶解度参数不同黏度及不同极性聚合物的共混，并使之混炼均匀。因此，在化学成分上均匀剂大多是脂肪烃树脂、环烷烃树脂和芳香烃树脂等不同极性的低分子树脂的混合物。这种具有不同极性的混合树脂，可以对不同极性的聚合物表面都能产生润湿、吸附、极化，在聚合物分子之间起到溶剂化作用，使不同极性的聚合物分子之间容易相互移动，达到共混的目的。

5.9.1 均匀剂 MS 和 NS

商品名称： 均匀剂 MS 和 NS (homogenising agent MS and NS)

物化性质： 化学组成为芳香烃树脂、环烷烃树脂和脂肪烃树脂的复合树脂，是一种热塑性树脂，粒状。主要技术指标见表 5-29。

表 5-29　主要技术指标（橡胶用均匀剂）

指　　标	数　　值			
	40MS 低污染型	40MS 低污染型	60NS 非污染型	60NS 非污染型
外观	深棕色块状	深棕色粒状	琥珀色块状	琥珀色粒状
密度/(g/cm^3)	1.0	1.1	1.0	1.0
软化点/℃	55	100	50	100
灰分/%	0.5	0.5	0.5	0.5
溶解性				
芳香烃	易溶	易溶	易溶	易溶
脂肪烃	—	—	易溶	易溶
氯化烃	易溶	易溶	易溶	易溶

制造方法： 将不饱和芳香烃单体、环烷烃单体和脂肪烃单体经热聚合制得。或者将芳香烃树脂、环烷烃树脂和脂肪烃树脂按特定比例融合一体，再经造粒制得。

用途用法： 可以用作各种橡胶或聚合物之间的分散均匀剂。对不同极性或黏度的聚合物之间的互混都能起到均匀分散的作用。对于单一聚合物的物料可以增进韧性，改善胶料光滑性，有助增强物料的分散。还可以有助于再生胶粉或短纤维填料的润湿和分散。配合量为 4～6 质量份。均匀剂还可以有效地缩短混炼周期，节省能源，增加胶料的自黏性。本品在降低胶料黏度的同时并不损失硫化胶的硬度，有助提高黏合强力。配用均匀剂可以减小胶料批次间的误差。

5.9.2　均匀剂 TH

商品名称： 均匀剂 TH（homogenizing agent TH）

物化性质： 化学组成为脂肪烃和芳香烃树脂的混合物及热塑性树脂。主要技术指标见表 5-30。

表 5-30　主要技术指标（橡胶用均匀剂）

<table>
<tr><th rowspan="2">指　　标</th><th colspan="2">数　　值</th><th colspan="2" rowspan="2">指　　标</th><th colspan="2">数　　值</th></tr>
<tr><th>TH10</th><th>TH20</th><th>TH10</th><th>TH20</th></tr>
<tr><td>外观</td><td>琥珀色片状</td><td>深棕色片状</td><td rowspan="4">溶解性</td><td>脂肪烃</td><td>溶</td><td>溶</td></tr>
<tr><td>密度(20℃)/(g/cm³)</td><td>1.0</td><td>1.1</td><td rowspan="2">芳香烃</td><td rowspan="2">溶</td><td rowspan="2">—</td></tr>
<tr><td>软化点/℃</td><td>100</td><td>105</td></tr>
<tr><td>灰分/%</td><td>2</td><td>2</td><td>氯化烃</td><td>溶</td><td>溶</td></tr>
</table>

制造方法： 将脂肪烃树脂和芳香烃树脂按特定比例复合即可制得。

用途用法： 主要用作多数橡胶或聚合物的均匀剂和增黏剂。用于非极性橡胶或缺黏性的橡胶相互之间互混，可以有效达到物料均一化的目的。也可以用于单

一聚合物与再生胶粉或短纤维增强填料之间的润湿与分散。还是一种性能良好的增黏剂。胶料中配加本品后可以减小混炼胶批次之间性能的误差。可以改善压出胶片的平滑度。

5.10 分散剂

分散剂是指吸附在液-固界面，从而显著降低液-固界面的界面自由能，致使被分散的固体粉末能均匀地分散在液体中，并不再重新聚集的物质。

分散剂的功能是解决胶料中粉料的分散，即粉料之间和粉料与弹性体之间的分散。这主要是通过高分子脂肪酸类分散剂润湿粉料粒子或弹性体的表面，使不同性质和不同种类的粉料粒子之间、粉料粒子与弹性体之间减小相对移动的阻力，达到粉料粒子均匀分散到胶料中的目的。

5.10.1 磺酸钠

商品名称： 磺酸钠（sodium sulfonate）

分子式： HSO_3Na

物化性质： 浅褐色粉末。10%溶液的 pH 值为 9.0～9.5。

用途用法： 用作胶乳的分散剂，主要用于研磨颜料。也为胶乳稳定剂。

5.10.2 硬脂酸钠

商品名称： 硬脂酸钠（sodium stearate）

化学名称： 十八酸钠（sodium stearate）

分子结构： $C_{17}H_{35}COONa$

物化性质： 白色粉末或片状物质。具脂肪味。溶于水和热乙醚。

用途用法： 用作天然胶乳和合成胶乳的分散剂。可直接加入胶乳，也可直接加入颜料和填料中。本品也作为脱模剂，当涂覆于模型表面时有助于模压制品的脱模。

5.10.3 土耳其红油

商品名称： 土耳其红油（turkey red oil；sulfated castor oil）

化学名称： 磺化蓖麻油（阴离子型表面活性剂）

物化性质： 红褐色透明黏稠液体。pH 值 7～8。由蓖麻油与硫酸作用后，经氢氧化钠洗涤而得。

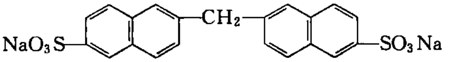
用途用法： 用作胶乳的分散剂。常用于分散促进剂（如促进剂 PX 等）。一般用量为分散体质量分数的 1%左右。本品也可作为机械稳定剂。

5.10.4 扩散粉 NF

商品名称： 扩散粉 NF（sodium methylene-bisnaphthalene sulfonate）

化学名称： 亚甲基二萘磺酸钠（阴离子表面活性剂）（sodium methylene-bisnaphthalene sulfonate）

分子结构：



物化性质： 微带黄色粉末。相对密度 1.62。溶于水。pH 值≥7。

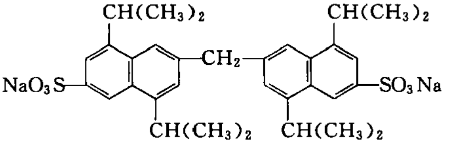
用途用法： 用作天然胶乳的分散剂及湿润剂。分散性好，对填料湿润性快，整个分散体系的黏度低，混合时不发生气泡，分散物质不易重凝聚。通常用其 2.5%～10%的水溶液，用量为分散体质量分数的 1%～4%。本品也是良好的机械稳定剂，能保持胶乳在操作、配料过程中的流动性，以免产生凝固现象。不污染，不影响硫化性能。与增稠剂溴化十六烷基三甲基铵并用，适用于制作涂胶配合。

5.10.5 达萨达钠盐

商品名称： 达萨达钠盐（sodium methylene diisopropyl naphthalene sulphonate）

化学名称： 亚甲基二异丙基萘磺酸钠（阴离子表面活性剂）（sodium methylene diisopropyl naphthalene sulphonate）

分子结构：



物化性质： 浅黄色粉末。无臭。熔点约 399℃，并分解。溶于水，其 1%溶液 pH 值为 8.0～10.5。在弱酸、弱碱介质中稳定。

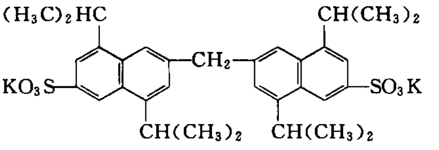
用途用法： 用作胶乳的分散剂、湿润剂。不易产生泡沫。因本品引入了异丙基基团，因而增加了亲水性及表面活性。适用于固体含量高、黏度低的胶乳配合。一般用量为 0.75%～3.0%。

5.10.6 亚甲基二异丙基萘磺酸钾

商品名称： 达萨达钾盐

化学名称： 亚甲基二异丙基萘磺酸钾（阴离子表面活性剂）（potassium methylene diisopropyl naphthalene sulphonate）

分子结构：



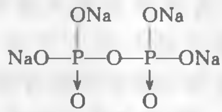
物化性质： 浅黄色粉末。无臭。熔点约 399℃，并分解。溶于水，其 1%溶液 pH 值为 7.0～8.5。在弱酸、弱碱介质中稳定。

用途用法：用作胶乳的分散剂、湿润剂。不易产生泡沫。适用于胶乳涂料配合，耐天候老化性能良好。

5.10.7 焦磷酸钠

商品名称：焦磷酸钠（阴离子表面活性剂）（sodium pyrophosphate）

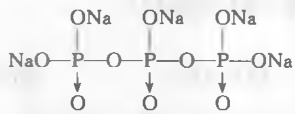
分子式和分子结构：

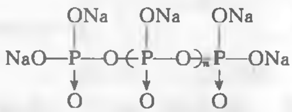
$Na_4P_2O_7$  （Ⅰ）

物化性质：含水焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$）为单斜晶体，相对密度1.82；无水焦磷酸钠是白色，相对密度2.534，熔点884℃。两者均溶于水，不溶于乙醇。水溶液呈碱性，预热会水解成磷酸氢二钠。

用途用法：用作胶乳的分散剂、螯合剂。本品除用作分散剂外，其碱性溶液还会有显著的螯合钙、镁等金属离子的能力，因而不忌用硬水。

与本品性能相似的产品还有三磷酸钠（Ⅱ）及多磷酸钠（Ⅲ）。

 （Ⅱ）

 （其中 $n \approx 10$） （Ⅲ）

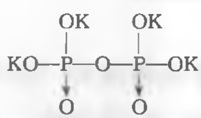
（Ⅲ）较（Ⅰ）容易水解，（Ⅱ）介于（Ⅰ）、（Ⅲ）之间。

（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）对某些增稠剂如聚甲基丙烯酸铵等还有降低黏度的作用。

5.10.8 焦磷酸钾

商品名称：焦磷酸钾（阴离子表面活性剂）（potassium pyrophosphate）

分子结构：



物化性质：水合焦磷酸钾（$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$）为无色晶体或白色粉末。在空气中有吸湿性。相对密度2.33。在180℃时失去2分子结晶水，300℃时失去全部结晶水。性质与焦磷酸钠相似，但在水中的溶解度较大。不溶于乙醚。

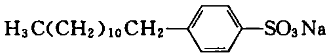
用途用法：用作胶乳的分散剂、螯合剂。本品的阴离子（$P_2O_7^{4-}$）在碱性条件下有显著的螯合钙、镁等金属离子的能力，因此作为分散剂使用时不忌用硬水。

5.10.9 月桂基苯磺酸钠

商品名称： 月桂基苯磺酸钠（sodium dodecyl benzene sulfonate）

化学名称： 十二烷基苯磺酸钠（阴离子表面活性剂）（sodium dodecyl benzene sulfonate）

分子结构：



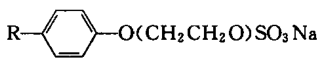
物化性质： 片状物质。溶于水。

用途用法： 用作天然胶乳、合成胶乳的分散剂、湿润剂。

5.10.10 烷基苯氧基聚氧化乙烯硫酸钠

商品名称： 烷基苯氧基聚氧化乙烯硫酸钠（阴离子表面活性剂）[sodium alkylphenoxypoly(ethyleneoxy)sulfate]

分子结构：



用途用法： 用作天然胶乳、合成胶乳的分散剂、湿润剂，也为抗静电剂、模具用润滑剂及聚合用的乳化剂、稳定剂。

5.10.11 聚乙烯醇

商品名称： 聚乙烯醇（polyvinyl alcohol）

分子结构：

$$\left[CH_2-\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

物化性质： 白色粉末。溶于水。耐矿物油类、油脂、润滑剂和大多数有机溶剂。

用途用法： 用作胶乳配合的分散剂及乳化稳定剂。一般用其 5%的水溶液，配制时先将本品用冷水润湿，然后加热至 80℃以上，搅拌使之全部溶解，再冷却。本品也可用作膏化剂、增稠剂。长期存放时会形成醚交联而不溶于水，也应避免受热，遇硼砂溶液会凝聚沉淀。

5.10.12 聚丙烯酸

商品名称： 聚丙烯酸（polyacrylic acid）

分子结构：

$$\left[CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

物化性质： 无色固体。相对密度 1.085。5%水溶液的 pH 值为 2。

用途用法： 用作天然胶乳、合成胶乳的分散剂、增稠剂。

5.10.13 聚乙二醇单月桂酸酯

商品名称： 聚乙二醇单月桂酸酯（polyethylene glycol monolaurate）

化学名称： 十二烷基聚氧乙烯酯（polyethylene glycol monolaurate）

分子结构： $CH_3(CH_2)_{10}COO(CH_2CH_2O)_nH$（$n=9$）

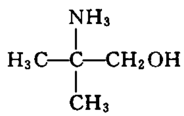
物化性质： 常温下为浅黄色液体。稍具脂肪味。相对密度 1.03。熔点不高于 8℃。溶于水、乙醇和甲苯。若 n 高至 13，则其相对密度为 1.01，熔点 20～25℃，俗称单月桂酸聚乙二醇 600 酯。

用途用法： 用作胶乳的分散剂。适用于颜料的分散和胶乳涂料的配合。一般用量为分散物质的 0.5%～1%。也有抗泡、乳化、稳定作用。

5.10.14 2-氨基-2-甲基丙醇

商品名称： 2-氨基-2-甲基丙醇（2-amino-2-methyl-1-propanol）

分子结构：



物化性质： 纯品为晶状固体，熔点 30～31℃。溶于水、醇。工业品为液体。

用途用法： 高效分散剂。并能提高胶乳体系的黏度和 pH 值的稳定性，而且还有助于树脂的加溶作用。

5.10.15 月桂酸钠

商品名称： 月桂酸钠（sodium laurate）

化学名称： 十二酸钠（sodium laurate）

分子式： $C_{11}H_{23}COONa$

物化性质： 白色至浅褐色的粉末或糊状。稍有气味。无毒。

用途用法： 用作天然胶乳、合成胶乳的分散剂，有助于固体的分散，不影响硫化速率。

5.11 脱模剂

5.11.1 硬脂酸锌

商品名称： 硬脂酸锌（zinc stearate）

分子式： $Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$

物化性质： 纯品为白色轻质粉状物。相对密度 1.05～1.10。熔点约为 120℃。普通硬脂酸锌是带有微黄色的重质粉状物，熔点较低。有滑腻感。不溶于水，溶于热乙醇、苯和松节油等有机溶剂。技术条件（适用于硬脂酸钠与硬酸锌溶液作用所得产品）：加热减量≤1.0%；熔点 115～120℃；100 目筛无筛余

物；灰分 13.6%±0.5%。

用途用法： 本品对胶料具有分散和促进硫化、软化作用，也常作脱模剂，用于橡胶制品以改善其外观质量。

5.11.2　硬脂酸铵

商品名称： 硬脂酸铵（ammonium stearate）

分子式： $CH_3(CH_2)_{16}COONH_4$

物化性质： 无味、无色粉末。商品中还有一种膏状硬脂酸铵，此品为柔软白色膏状物，稍有气味。相对密度约为 0.94。固体含量 20%。中和值≤64～70。

用途用法： 前者作为脱模剂，使用时直接涂于模型表面，以利脱模，也可以在胶料配合时直接加入，作内部脱模剂。稍有迟缓硫化作用。后者直接涂刷在模型表面，改善脱模性能。

5.11.3　十二烷基磺酸钠

商品名称： 十二烷基磺酸钠（sodium lauryl sulfate）

物化性质： 白色或琥珀色无味粉末或膏状物。相对密度 1.08～1.33。完全溶于水。阴离子型。贮存稳定。

用途用法： 用作天然橡胶、合成橡胶和胶乳的脱模剂及胶乳稳定剂，同时作为润滑剂。

5.11.4　磺化植物油

商品名称： 磺化植物油（sulfonated vegetable fat）

物化性质： 黄色稍带气味的液体。水汽含量 30%。20%水溶液的 pH 值为 7.5。碱含量 3.7%。硫化物含量 60%。相对密度 1.03。

用途用法： 用于天然橡胶、合成橡胶、胶乳和分散剂中，作脱模剂和湿润剂。常直接涂在模型表面作干胶制品的脱模剂。

5.11.5　磺化蓖麻油

商品名称： 磺化蓖麻油（sulfonated castor oil）

物化性质： 微黄色至深棕色中性油液，含油量 40%。

用途用法： 用作脱模剂。使用时用开水冲释成乳状液，再搅拌均匀。使用稀释体积比为磺化蓖麻油∶开水=(0.88～2)∶100。作脱模剂的效果比肥皂水好。

5.11.6　硬脂酰胺

商品名称： 硬脂酰胺（stearamide）

分子结构：

$$H_3C(CH_2)_{16}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

物化性质： 纯品为无色叶状结晶（乙醇重结晶）。熔点 108.5～109.5℃，沸点 250℃（1.6kPa）。不溶于水，难溶于乙醇，溶于热乙醇、乙醚、氯仿。

用途用法： 本品是橡胶加工用的润滑剂和脱模剂，有优良的外部润滑作用，可用于透明制品。本品的润滑性比硬脂酸低，持续性也较短，热稳定性较差，有初期着色性。与少量高级醇（C_{16}～C_{18}）配合可以克服上述缺点。

5.11.7 油酸胺（油醚酰胺）

商品名称： 油酸胺（油醚酰胺）（oleamide）

分子结构：

$$H_3C(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

物化性质： 白色结晶。熔点 75～76℃。闪点 210℃。着火点 235℃。氮含量 >4.8%。酸值<0.8mg KOH/g。碘值 80～90g I_2/100g。相对密度 0.9 左右。熔融物带有淡褐色。不溶于水，溶于乙醇和乙醚。

用途用法： 在橡胶工业用作润滑剂、脱模剂。

5.11.8 N,N′-亚乙基双硬脂酰胺

商品名称： *N*,*N*′-亚乙基双硬脂酰胺（*N*,*N*′-ethylene bis-stearamide）

分子结构：

$$H_{35}C_{17}{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}C_{17}H_{35}$$

物化性质： 白色细小颗粒。熔点 142～144℃。闪点约 285℃。相对密度 0.98（25℃）。对酸、碱和水介质稳定。不溶于水，但粉状物在 80℃以上具有可湿性。常温下不溶于大多数溶剂，但溶于热的氯化烃类和芳香烃类溶剂。溶液冷却析出沉淀或胶体。

用途用法： 在橡胶工业中，本品可作为胶料的抗黏剂、润滑剂和脱模剂，也可作为硬橡胶的表面处理剂。

5.11.9 聚乙二醇

商品名称： 聚乙二醇（polyethylene glycol）

CAS 登录号： [25322-68-3]

物化性质： 分子量 200、300、400、600、1000 和 1500，根据分子量的不同，状态由无色液体到蜡状面体。相对密度 1.12～1.13。

用途用法： 用作天然橡胶和合成橡胶（轮胎和其他橡胶制品，包括泡沫制品）的脱模剂。

5.11.10 低分子量聚乙烯

商品名称： 低分子量聚乙烯（low-molecular weight polyethylene）

物化性质：米粒形片状物，分子量 1500～2500，相对密度 0.927～0.940。

用途用法：作为天然橡胶和合成橡胶的脱模剂，防止绿色橡胶结块的防块剂。直接加入胶料或乳化剂中，或喷涂在模型的表面，有的可直接在混炼时加入。

5.11.11　甲基支链硅油

商品名称：甲基支链硅油（metlyl branching silicone oil）

物化性质：黄色油状液体。折射率（25℃）1.4060。相对密度（25℃）1.01～1.03。黏度 60～80×10^{-6} m^2/s。具良好的热稳定性，一般硫化温度下不发生分解。

用途用法：①将硅油溶解在汽油、苯、甲苯、二甲苯等有机溶剂中，配制成 0.5%～2.0%硅油溶液，然后喷涂在经过预处理的清洁模型表面或坯胶表面，待溶剂挥发后即可，此法特别适用于冷模硫化；②将硅油制成含油率为 35%～40%的水乳液（可用吐温-20、吐温-80 作乳化剂，用量为含油量质量分数 2%左右），使用时可用水稀释至含硅油 0.1%～5%，然后喷或涂刷在模具上，经烘焙后硅油便沉附在表面，起脱模作用，此法成本低，使用安全，但不适用于冷模，否则会因水分蒸发不完全而产生气泡；③将硅油涂在模型表面，然后高温焙烘若干小时（温度不宜超过 200℃），待金属表面结成硅油硬膜后即可，此法优点是脱模有效期长。

5.11.12　甲基含氢硅油

商品名称：甲基含氢硅油（methylhydrogen-containing silicone oil）

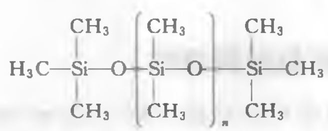
物化性质：有 202 和 821 两种牌号。前者为淡黄色或无色透明液体，折射率（25℃）1.3942～1.410，黏度 1.0～5.0×10^{-5} m^2/s（25℃），相对密度（25℃）0.98～1.10，含氢量 0.8%～1.4%；后者为无色至黄色油状液体，黏度 0.5～5.0×10^{-5} m^2/s（25℃），含氢量大于 0.1%。

用途用法：含氢硅油比甲基硅油活泼，在催化剂作用下易发生交联反应，在各种物质表面形成憎水膜，作脱模剂。按照下述比例配制成的硅溶液作为内胎硫化时的脱模剂：202 含氢硅油 30g，钛酸正丁酯 4g，加工汽油 300g。使用时首先把模型预热到 150℃左右，然后用砂纸和棉纱擦掉模型上的污垢后，把配制好的硅油溶液喷射到模型上。

5.11.13　二甲基硅油（聚二甲基硅氧烷，硅油）

商品名称：二甲基硅油（聚二甲基硅氧烷，硅油）（dimethyl silicone oil）

分子结构：



CAS 登录号：[9006-65-9]

物化性质：无色、透明、无味、无毒，不易挥发的液体。溶于苯、甲苯、二甲苯、乙酸，部分溶于乙醇、丁醇、丙酮，不溶于环己醇、甲醇、植物油、水和石蜡油。相对密度 0.93～0.98。发火点 250℃以上。黏度 $10\times10^{-3}\sim10\times10^{-1}m^2/s$。平均分子量为 5000～10000。

用途用法：作脱模剂。用甲基硅油作脱模剂有直接涂在模型表面、溶剂稀释制成硅乳剂几种形式。将硅油涂在模型表面，进行高温（300～400℃）焙烘处理，其优点是脱模有效期长，但只限于尺寸要求不严的产品。精密制品多采用硅油水乳液，因它容易分散，贮存稳定性好，稀释至 0.1%时有相当好的效果，一般浓度介于 0.1%～5%之间。把硅油与有机溶剂制成硅油溶液，然后装在罐中使用，适于冷模制品。如果与某些有机脱模剂如硅油和脂肪酸碱的衍生物并用，效果更好。使用时先清理干净模具，以清洁的干布块涂上本品，厚 2～5μm。在模具结构复杂时，可用甲苯、松香水等溶剂稀释调匀后，薄薄涂刷一层，待溶剂挥发后即可使用。

5.11.14 293#、234#、235#硅脂

商品名称：293#、234#、235#硅脂（或油膏状有机硅脱模剂）(293#、294#、295# silicone grease)

物化性质：295#硅脂有 295#-1、295#-2 和 295#-3 三种，都是白色半透明油脂。200℃×24h 的挥发度不大于 3%，同样条件下的游离度不大于 10%。其中 295#-1 硅脂中含有硼化合物，故有耐高温的特点。本品贮存于密封容器中，防止异构及湿气进入而改变性能。

用途用法：用作橡胶、塑料及层压板的脱模剂。使用时先将模具清理干净，以清洁的干布块涂刷上油膏状有机硅脱模剂，厚 2～5μm。当模具结构复杂时，可以甲苯、松香水等溶剂稀释调匀后，薄薄涂刷一层，待溶剂挥发后即可使用。

5.11.15 1#树脂型有机硅脱模剂

商品名称：1#树脂型有机硅脱模剂（resin type 1# organosilicon mold releasing agent)

物化性质：本品为有机硅树脂的甲苯溶液。淡黄至红黄色透明液体。相对密度（25℃）0.85±0.05。不挥发分（105℃×3h)15%±2%。干燥时间（150℃）2～4h。本品贮存于干燥阴凉（0～30℃）的仓库内避免日光直射，远离火源。

用途用法：用作橡胶工业等的脱模剂，可长期使用。使用时以干净甲苯稀释至 3%～9%溶液，搅匀后涂刷，于室温下干燥（隔绝尘埃）1h 后，再按规定时间及温度干燥固化即可。

5.11.16 2#树脂型有机硅脱模剂

商品名称：2#树脂型有机硅脱模剂（resin type 2# organosilicon mold relea-

sing agent)

物化性质：本品为有机硅树脂的甲苯溶液。淡黄至黄色透明液体。相对密度 0.85±0.05。不挥发分 (105℃×3h)15%±2%。干燥时间为 140℃×2h。

用途用法：用作塑料、橡胶工业等的脱模剂，具有良好的脱模效能，较长的使用次数。使用时树脂型脱模剂以甲苯稀释至浓度 3%～7%，搅匀后喷涂成均匀薄层，在室温中干燥 1h（需隔绝尘埃），再按规定温度及时间干固后即可使用。使用时，不论新模和旧模其表面附着的铁锈、有机杂质、油污炭粒等必须除尽，使模具高度洁净才能得到最好的脱模效果。

5.11.17　溶剂型有机硅脱模剂

商品名称：溶剂型有机硅脱模剂（solvent organosilicon mole releasing agent）

物化性质：本品为加有机溶剂的有机硅油溶液。无色至淡黄色透明液体。不挥发分 (105℃×3h)5%±1%。可按模型温度选择溶剂。本品应密封贮存在干燥阴凉（0～30℃）的仓库内，避免日光直射并远离火源。

用途用法：适于作模具温度在 100℃以下的塑料及橡胶脱模剂。为获得良好的脱模效果，不论新模和旧模必须除尽表面附着的铁锈和其他有机物杂质。因溶剂闪点低，使用时需远离火源并注意通风。脱模剂的用量随产品不同而异，过多会使制品外观发生缺陷。

5.11.18　水乳化有机硅脱模剂

商品名称：水乳化有机硅脱模剂

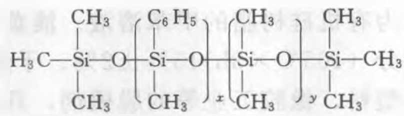
物化性质：为有机硅油水乳化的白色乳浊液。相对密度（25℃）1.00±0.02。不挥发分约 35%，pH 值 4.5～5.5。用软水或蒸馏水作稀释剂。本品应用密封容器贮存在干燥阴凉（室温 0～30℃）的仓库内，避免日光直射及温度变动过大，以防冻结破坏乳化性能。

用途用法：适于 100℃以上模制温度的塑料及橡胶工业脱模。用水稀释，使用简便，无毒性。由于各种模制情况不同，脱模剂使用浓度也不同。为获得最好的脱模效果，使用前需要进行试验，即先以 1 质量份水乳型有机硅脱模剂用 30 质量份软水（或蒸馏水）稀释试行脱模，检查模制品表面，若结果不好则需增加脱模剂浓度，加后搅匀使用直至满意为止。如果以 30 质量份软水稀释也可得到良好结果，可以继续增加稀释水以寻求最好效果。对铜铁铸模，为防止铸模锈蚀，稀释用的水可以加入 0.02%～0.1%的亚硝酸钠（对水质量），使用后铸模温度必须在 100～110℃以上除尽水分。另外，为了获得最好的脱模效果，不论新模或旧模，其表面的铁锈、有机物、油污炭粒等杂质必须除尽。

5.11.19　甲基苯基硅油

商品名称：甲基苯基硅油（methyl phenyl silicone oil）

分子结构：



CAS 登录号：［63148-58-3］

物化性质：苯甲基二乙基硅烷在硫酸存在下水解，得苯甲基环体，或由二苯基二氯硅烷与二甲基二乙氧基硅烷水解得二苯基二甲基环体。上述任一环体与二甲基环体一起，在封头剂及催化剂存在下进行真空调聚，然后脱低沸物而成。

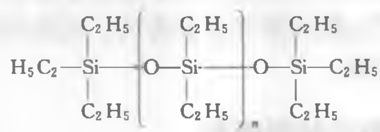
无色或微黄色油状液体，物理性质随其组成和分子量（黏度）而异。除具有二甲基硅油的一般性能外，耐高温、抗辐射性能更佳，但温度系数比二甲基硅油差。

用途用法：在橡胶工业用作润滑剂和脱模剂。用法与二甲基硅油基本相似，但润滑性能、耐高温和抗辐射性能优于二甲基硅油。

5.11.20 聚二乙基硅氧烷（乙基硅油）

商品名称：聚二乙基硅氧烷（乙基硅油）（polydiethylsioxane）

分子结构：



CAS 登录号：［63148-61-8］

物化性质：无色或浅黄色透明液体。平均分子量 300～100000。溶于乙醚、氯仿、甲苯。可与石油产品任意混合。使用温度－70～150℃。

用途用法：本品可作为塑料、橡胶等工业用脱模剂，具有优良的润滑性和电性能。比二甲基硅油更耐低温，黏度系数小（约 0.65），蒸气压低，可压缩性较大，表面张力较小，防水性能好，耐化学腐蚀，对金属表面不腐蚀，能与矿物润滑油互溶，进一步改善润滑性。可以调配成不同黏度以供各种需要。

5.11.21 101# 甲基硅橡胶

商品名称：101# 甲基硅橡胶（101# methyl silicone rubber）

物化性质：清晰半流动体，无机械杂质。分子量 40 万～65 万，中性。105℃×3h 挥发物含量小于 3%。在甲苯中全溶。

用途用法：用作输送带、汽车轮胎等橡胶制品的隔离剂。用 101# 硅橡胶和汽油制成胶浆代替乳化硅油（201 油和 880-2 油），完全保持硅油的脱模效果。制作时，先将本品以 1∶10 的配比溶于汽油，搅拌 30h，变成黏状母液后存放。使用时再将硅橡胶母液以 1∶28 的比例用汽油稀释，充分搅拌，即可在输送带半成品上涂抹使用。用于汽车轮胎时，把小块硅橡胶以 1∶8 的配比溶于汽油，搅拌 8h 左右，至硅橡胶全部溶解成透明油状液体即可使用。

5.11.22 102# 甲基硅橡胶

商品名称： 102# 甲基硅橡胶（102# methyl silicone rubber）

物化性质： 清澈半流动体。无机械杂质，分子量一般为 30 万～100 万，其中以 40 万～70 万居多。在苯中全溶。105℃×3h 挥发物含量小于 6%。中性。

用途用法： 本品的性能、使用效果及配制方法与 101# 甲基硅橡胶相同。

5.11.23 甲基乙烯基硅橡胶

商品名称： 甲基乙烯基硅橡胶（methyl vinyl silicone rubber）

物化性质： 无色透明半流动液体，无机械杂质。分子量为 40 万～65 万。中性。挥发物含量（105℃×3h）<3%。乙烯基含量：110#-1 为 0.07%～0.12%；110#-2 为 0.13%～0.22%，110#-3 为 0.80%～1.10%。在甲苯中全溶。

用途用法： 与 101# 硅橡胶的用途基本一致。

参考文献

[1] 周学良．橡塑助剂．北京：化学工业出版社，2002.
[2] 约翰·萨默 G 主编．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.
[3] 约翰·迪克 S 主编．橡胶技术：配合与性能测试．游长江，贾德民等译．北京：化学工业出版社，2007.
[4] 中国化工协会橡胶专业委员会．橡胶助剂手册．北京：化学工业出版社，2000.
[5] 王梦蛟．橡胶工业手册修订版（第二分册）．北京：化学工业出版社，1989.
[6] 吕世光．塑料橡胶助剂手册．北京：中国轻工业出版社，1995.
[7] 游长江，贾德民，曾幸荣．橡胶工业手册：试验与检验．第 3 版．北京：化学工业出版社，2012.
[8] 于清溪．橡胶原材料手册．第 2 版．北京：化学工业出版社，2007.

第6章 助剂与环保

6.1 概述

随着我国汽车和橡胶轮胎工业的迅猛发展，刺激和拉动了我国橡胶助剂工业的快速发展。目前，我国汽车产量、轮胎产量、耗胶数量和橡胶助剂产量等指标均居全球首位，成为全球橡胶助剂生产与消费第一大国。同时，橡胶助剂生产和使用过程中产生的环境污染问题，也越来越受到社会的关注。

1992年6月，在巴西举行的联合国环境与发展大会将“清洁生产”列入大会的主要文件“21世纪议程”中，联合国规划署关于清洁生产的定义是“清洁生产是指将具体预防的环境战略持续应用于生产过程、产品和服务中，以增加生态效率和减少对人类及环境的风险”。也就是说，要采取综合预防的环境保护策略，持续不断地应用于生产全过程和产品生命周期全过程中，以最大限度地减少对人类和环境的影响。对生产全过程而言，它包括节约原料和能源，淘汰有毒有害的原料，尽最大可能减少污染物的排放量和降低其毒性；就产品生命周期全过程而言，它旨在减少从原料提炼到产品最终处置对环境和人类的影响。清洁生产是可持续发展的重要内容，现在世界各国都把推行清洁生产看做是实现工业污染防治由末端治理转向生产全过程控制的重大战略转变。

我国制定的《清洁生产促进法》已于2003年1月1日起开始施行，根据其定义，清洁生产是一种以“资源削减和污染预防”为主要特征的环境战略，是环境保护由被动反应变为主动控制的一种根本转变，是对产品整个生命周期实行污染防治的一种生产方式。据此，橡胶生产企业有义务自觉减少有毒有害橡胶助剂的采用，而改用毒害相对小，甚至无毒害的助剂品种，在橡胶制品生产过程中直至橡胶制品使用过程中减少对环境及人员的危害。同样，对橡胶助剂生产企业也有相同的要求，即采用绿色环保生产工艺，开发生产安全无毒（低毒）的橡胶助剂产品。

就橡胶助剂的生产而言，清洁生产包括原料、中间体及助剂的结构、工艺过程和“三废”排放、治理等方面的内容；就橡胶助剂的使用而言，各橡胶制品生产企业要避免贪图方便、低成本等因素而采用有毒有害物质，努力开发使用绿色助剂的环保配方。

6.2 有毒有害橡胶助剂

6.2.1 概况

橡胶制品的促进剂、防老剂、软化剂、塑解剂等多种助剂材料中，个别含有

有毒有害成分，这些有毒有害物质对人体的呼吸、免疫、神经等器官有不同程度的损害，长期接触可导致癌症发生。

欧美国家在20世纪50年代通过动物试验确认了防老剂D的β-萘胺致癌特别是致膀胱癌的机理。20世纪80年代开始，欧美国家对仲胺类促进剂在硫化和使用过程中生产亚硝胺而致癌的问题被公论。动物研究表明，长期暴露于极微量[$(1\sim5)\times10^{-6}$]亚硝胺中，很可能产生癌症。1982年，德国法规TRGS552公布了严格控制生产和使用过程亚硝胺的量，既限制一些橡胶制品中亚硝胺含量，同时还限制在工作场所的释放浓度，规定在橡胶加工过程中包括贮备区中亚硝胺含量不得超过$2.5\mu g/m^3$。1989年10月10日，美国劳工部职工安全和健康委员会发布了在橡胶助剂中会产生亚硝胺而致癌的物质的公告，公告指出下列物质属此类产品。

(1) 次磺酰胺类

① 2-吗啉基硫代苯并噻唑次磺酰胺（NOBS）。

② *N*,*N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（DIBS）。

③ *N*,*N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（DCBS）。

④ 2-吗啉基二硫代苯并噻唑（MBSS）。

⑤ *N*-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰-*N*′-氧联二亚乙基次磺酰胺（OTOS）。

(2) 秋兰姆类

① 二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）。

② 一硫化四甲基秋兰姆（TMTM）。

③ 二硫化四乙基秋兰姆（TETD）。

④ 二硫化四丁基秋兰姆（TBTD）。

(3) 氨基甲酸盐类

① 二甲基二硫代氨基甲酸锌（ZMDC）。

② 二乙基二硫代氨基甲酸锌（ZEDC）。

③ 二苄基二硫代氨基甲酸锌（ZBDC）。

④ *N*,*N*-二正丁基二硫代氨基甲酸锌（NBC）。

(4) 硫黄给予体 二硫代二吗啉（DTDM）。

其中NOBS普遍为轮胎企业所使用，且释放的亚硝胺浓度最高，列入了优先禁用或替代的产品。公告指出，这类胺类化合物具有强的致癌性，在危险程度上接近于黄曲霉素类物质。除了致癌的危险外，还有害于肝、肾、肺、皮肤和眼睛等器官。

橡胶塑解剂五氯硫酚在欧美国家被疑为有毒物质，近年来，德国拜耳公司等淘汰了五氯硫酚类产品的使用。我国医学界对五氯硫酚的毒性研究表明，其经口LD_{50}雄性大鼠为9090mg/kg，而对小鼠大于10g/kg，属低毒物质。其蓄积系数大于5，故对小鼠无明显蓄积毒性。对家兔皮肤黏膜刺激作用轻微，但对豚鼠具轻度皮肤致敏作用。Ames试验及微核试验中未显示诱变性。90d喂养试验中，中、低剂量组在血象、尿检、生化、病理及生长发育各观察指标未见异常改变，

而高剂量组雄性大鼠的总进食量与体重增长明显低于对照，提示亚慢性毒作用阈剂量为909mg/kg。这个结果表明，虽然五氯硫酚的毒性不大，但仍然属于有害物质，应尽可能避免使用。

由于芳烃油中含有多环芳烃（polycyclic aromatic hyarocarbons，PHAs），主要有苯并芘（BaP）、苯并[*e*]芘（BeP）、苯并[*a*]蒽（BaA）、苯并[*b*]荧蒽（BbFA）、苯并[*j*]荧蒽（BjFA）、苯并[*k*]荧蒽（BkFA）、二苯并[*a*,*h*]蒽（DBAhA）八种物质对人体有强烈的致癌性和其他危害。

因此，欧盟2005/69/EC指令对多环芳烃进行了限制，规定2010年1月1日起一般消费品中八种多环芳烃的总含量小于10mg/kg，其中苯并芘（BaP）的含量小于1mg/kg。虽然欧盟REACH法规仅规定轮胎中多环芳烃含量低于0.1%（多环芳烃含量/轮胎质量，即1000mg/kg），但根据2005/69/EC指令，采用芳烃油作为软化剂的橡胶制品中，多环芳烃的总含量必须小于10mg/kg。

2003年5月，欧盟委员会推出了被称为《化学品注册、评估、许可和限制制度》（Registration，Evaluation，Authorisation and Restriction of Chemicals）的化学品新政策法规草案，简称REACH法规，2006年12月经欧盟委员会和理事会正式批准，2007年6月1日开始实施。法规强调“一种化学物质在尚未证明其不存在危险之前，它就是不安全的”，特别是指对人体健康和环境的危害。法规规定，对于生产和进口欧盟1t/年以上的化学品，必须向欧盟化学品管理局提交注册信息。2008年6月各项化学品预注册工作已经结束，我国主要助剂企业的产品都进行了预注册。

我国在橡胶工业“八五”发展规划中，就已明确提出橡胶助剂产品结构调整的要求，倾力发展低毒、低污染、高效的助剂产品。经过多年的调整和发展，2008年，防老剂D被国家环保部列入高环境污染、高环境风险（简称“双高”）产品目录，结束了防老剂产品合法生产的历史。

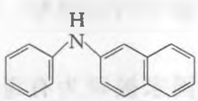
6.2.2 列入国家环保部2008年“双高”目录的橡胶助剂简介

6.2.2.1 防老剂D

商品名称： 防老剂D又名防老剂丁（Antioxidant D）

化学名称： *N*-苯基-*β*-萘胺（*N*-phenyl-*β*-naphthylamine）

分子结构：



CAS登录号： [135-88-6]

1928年，英国ICI公司首先制得防老剂D，商品名为Nonos S，由于它对橡胶制品的耐老性能好，合成简单，价格便宜，在橡胶工业使用了近大半个世纪。

20世纪中期发现防老剂D有毒，有致癌作用，发达国家陆续停止使用，其中欧美国家于1973年、日本于1978年分别停止使用。

我国防老剂A和D在1988年的产量仍占全国防老剂总产量的50%以上。原化工部曾在20世纪90年代要求停止使用防老剂D，但由于多种因素，直至2007年大多数生产企业才停止生产。但遗憾的是，由于经济利益驱动，目前有个别小企业仍在生产。

在20世纪50年代，分析发现各种工业品防老剂D中β-萘胺的含量在 $(30\sim50)\times10^{-6}$ 之间。美国环境卫生科学研究所的进一步研究发现，即使防老剂D在生产或使用时间不存在副反应，但防老剂D在接触人体后，它在人体内经代谢也能转化为高致癌毒物β-萘胺，这是将防老剂D定为“高环境污染、高环境风险”（简称“双高”）产品的主要原因。

β-萘胺被人体吸入、食人，或者经皮肤吸收均可能引起中毒：

① 在防老剂D生产过程中；

② 在防老剂D使用过程中；

③ 含防老剂D的橡胶制品在使用中，经磨耗释放引发人体中毒。

环境标准：前苏联规定不允许在空气中有β-萘胺的存在，在生产中也不允许工人直接与β-萘胺接触，空气中嗅觉浓度为 $(0.24\sim0.32)\times10^{-6}$。

引发人体中毒的评估：中国科学院上海细胞生物学研究所对国产防老剂D及其主要成分*N*-苯基-β-萘胺致癌性的实验研究经历了十年，通过对大鼠和小鼠的三个品系做的为期两年的慢性口服实验，及相应的解剖学和组织学检查，证实*N*-苯基-β-萘胺对动物可致多种癌瘤，用纯*N*-苯基-β-萘胺和工业用防老剂D溶于二甲亚砜，多次注射于纯系小鼠皮下，所诱发的癌变百分率也与口服实验基本一致。因而证实，*N*-苯基-β-萘胺是工业用防老剂D中的主要致癌成分。

环境部门和职业部门现已肯定β-萘胺、联苯胺、4-氨基双联苯等是膀胱癌致癌物，长期接触这类物质容易发生膀胱癌。

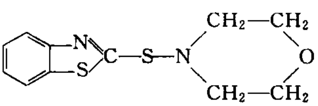
综上所述，防老剂D的化学分子结构决定了该化学品在人体内经代谢高致癌的危险性，所以防老剂D被列为“高环境风险、高环境污染”产品。目前，市场上已经有性能更好的其他防老剂产品，完全可以满足橡胶制品行业的需求。

6.2.2.2 促进剂NOBS

商品名称：促进剂NOBS（vulcanization accelerator NOBS）

化学名称：*N*-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（*N*-oxydiethylene-2-benzothiazole salphenamide）

结构式：



物化性质：产品为浅黄色或橙色颗粒，熔点78℃以上，微有氨味，相对密度1.30～1.40，易溶于丙酮、乙醚，不溶于水、稀酸和稀碱。贮存过程会降解，60℃以上降解加剧。

促进剂NOBS是后效性橡胶硫化促进剂，具有活性较小、迟效性较大、硫

化速率快、抗焦烧性强、操作安全、易分散、不喷霜、变色轻微、硫化胶的物理性能和耐老化性能好等特点，适用于天然橡胶。主要用于轮胎、胶鞋、胶管、胶带等制品。

促进剂 NOBS 是仲胺类化合物，在橡胶的加工和使用过程中会产生致癌物质亚硝胺。1982 年德国立法规定，在橡胶加工过程中，包括贮备区，亚硝胺含量不得超过 2.5μg/m^3。1989 年，美国劳工部职工安全和健康委员会发布了在橡胶中会产生致癌物质的公告，主要包括次磺酰胺类促进剂 NOBS。所以很多发达国家已不再使用这种产品，而是采用促进剂 NS 和促进剂 CZ 作为替代品。

在行业的积极推动下，我国促进剂生产骨干企业已经停止生产这类产品。但仍有不少企业在生产，2010 年促进剂 NOBS 总产量仍有约 6000t。

根据国家环保部的要求，中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会对促进剂 NOBS 列为高污染、高环境风险产品进行了评估。

(1) 可能发生的环境污染事故

① 促进剂 NOBS 在橡胶加工和使用过程中产生高致癌的亚硝胺。

② 促进剂 NOBS 在生产过程中产生难以处理的高含量有机物、高盐分的废水，可能引发周围水体污染事故。

(2) 环境污染风险评估

① 评估依据　亚硝酸盐的安全标准：1994 年，联合国粮农组织（FAO）和世界卫生组织（WHO）规定，亚硝酸和亚硝酸盐的每日允许摄入量（ADI）分别为 5mg/kg 体重和 0.2mg/kg 体重。

② 环境风险评估　由于促进剂 NOBS 在使用过程中会产生亚硝胺，大量的动物试验已确认，亚硝胺是强致癌物，类似黄曲霉素的作用，并能通过胎盘和乳汁引发后代癌症。同时，亚硝胺还有致畸形和致突变作用。人群流行病学调查表明，人类某些癌症，如胃癌、食道癌、肝癌、结肠癌和膀胱癌等可能与亚硝胺有关。由于促进剂 NOBS 主要用于制造汽车轮胎，导致危害范围更大。

综上所述，促进剂 NOBS 在生产和使用过程中易产生高致癌物质——亚硝胺，且生产过程“三废”严重。因此决定了该化学品在生产和使用过程中都具有比较高的环境风险，所以促进剂 NOBS 被列为“高环境风险、高环境污染”产品。

目前已经开发出可以替代该产品的伯胺类促进剂 NS 产品，产量完全能够满足橡胶制品行业的需求。

6.3 有毒有害橡胶助剂替代产品的开发

6.3.1 有毒有害橡胶助剂替代产品的开发背景

随着人们生活水平和文化水平的不断提高，对环境及健康的要求水准也不断提升，但经济的发展对生态环境和人类健康的破坏却日趋严重。在橡胶工业中，仍然存在使用含有毒有害物质的情况。因此，依托高新技术手段开发替代含有毒

有害成分的新橡胶助剂品种，是保护生态环境、维护人们身体健康，实现以人为本和全面、协调、可持续发展战略，构建和谐社会的重要有效途径之一。

大量科学研究资料显示，有毒有害材料的生产、使用、处理过程引起的急、慢性中毒均可对接触者的健康有明显影响，甚至可造成死亡。尤其需要认真对待的是，其对环境的长期污染所引起的远期影响，将有可能直接威胁人类和其他生物的健康生存和正常繁衍，是事关国家、民族及人类生死存亡的大事。

替代和减少有毒有害物质的关键技术开发已引起世界各国的高度重视，许多发达国家已将其作为重要的战略措施加以实施，并开始通过法律、法规和技术壁垒等形式限制或禁止含有毒有害物质产品进入市场。如 2003 年初，欧盟在其《官方公报》上公布了进口电子电气设备中不得含铅、汞、六价铬、镉、两类溴系阻燃剂这六种有毒有害元素的禁令。

近年来西方发达国家在替代有毒有害材料的技术开发方面发展很快，欧盟已开始限制多种毒害有机物的使用，并开始通过法律法规、绿色贸易和技术壁垒等多种形式对有毒有害物质进行限制或禁止其产品进入市场。这些措施已经给我国的外贸出口和经济发展造成一定的冲击和影响。例如 2005 年 6 月 17 日，在德国最大超市 Aldi 销售的中国山东生产的产品（4 件套锤子的黑色软手柄护套）中发现了高浓度的致癌物质多环芳香碳氢化合物（polycyclic aromatic hydrocarbon，PAH）。此批几十万美元的货全部从 Aldi 所有市场撤出，同时通告所有购买此产品的客户可以免费退换。此事刚过，7 月 1 日 Aldi 超市销售的中国浙江生产的角向磨光机由于手柄的胶套及电线橡胶护套内有高浓度的 PAH，几十万套此机器被撤下货架，同时通告所有购买此产品的客户可以免费退换，总价值超过 100 万美元。

2007 年 6 月 1 日生效的欧盟 REACH 法规，涉及我国很多化学品和相关橡胶制品，必须引起高度的重视。

经不断探索和总结，以利用最大化和污染排放最小化为主导原则，将清洁生产、资源综合利用、生态工业设计和可持续消费等融为一体的循环经济战略已得到国际社会的广泛认同。但由于我国对替代含有毒有害物质的关键技术问题关注较晚，研究工作在整体上没有协调统一，研究力量分散，工程化、产业化程度低，许多有价值的科研成果尚未能在国民经济中发挥出应有的积极作用。

目前，国家对这一问题给予了极大的关注，认识到解决这类问题必须从源头抓起，用无毒无害的绿色新产品进行替代。新成立的国家环境保护部非常重视对有毒有害物质的限制，开展了“双高”的制订工作，为替代有毒有害材料从国家环保政策方面起到了引导作用。

6.3.2　有毒有害橡胶助剂的替代

进入 21 世纪以来，在中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会的推动下，我国橡胶助剂工业大力加强产品结构的调整，主要表现在替代有毒有害产品和开发特种功能性橡胶助剂产品，力求使我国橡胶助剂的整体结构符合橡胶工业发展的

需求和符合绿色环保的要求。

1999 年开始，国家科技部设立了中小企业创新基金项目，先后有二十几个关于橡胶助剂产品的更新换代和清洁工艺技术项目获得支持，如防焦剂 CTP 的新工艺、万吨位级不溶性硫黄生产技术、硅烷偶联剂 Si-69 全密封生产新工艺、防老剂中间体 RT-培司的清洁工艺、防老剂 8PPD 新工艺、新型环保硫化活性剂 MJ、复合塑解剂 HTA、环保型黏合剂 AIR、不产生亚硝胺的伯胺类促进剂 XT-580、高效再生活化剂 WR-510、高效耐湿增黏树脂和补强树脂、钴盐黏合增进剂、高热稳定性不溶性硫黄和各类阻燃剂等。国家项目的支持大大推动了橡胶助剂行业的科技进步和清洁生产，其中不溶性硫黄、钴盐黏合增进剂、偶联剂 Si-69和 RT-培司清洁生产等技术具有自主知识产权，并产生重大社会经济效益，先后获得国家进步二等奖。

6.3.2.1 促进剂 NOBS 和 TMTD 的替代

调整橡胶助剂产品结构，特别是对仲胺类促进剂 NOBS 等产品的替代，成了橡胶助剂行业的重要任务。

由于次磺酰胺类促进剂的迟效性，加工稳定，产品性能优异，已成为促进剂的大品种，是噻唑类产品的 1.5 倍。次磺酰胺类 NS 和 CZ 将仍然作为大吨位主要产品。DZ 和促进剂 D 仍有发展空间，秋兰姆类超促进剂 TB_zTD 将逐渐发展成为大吨位产品。

中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会在 2001 年提出了“大力推进我国橡胶助剂工业的清洁生产”的意见，重点提出了解决亚硝胺致癌的橡胶促进剂 NOBS 的问题。要求采用不产生亚硝胺的环保型橡胶促进剂 NS（*N*-叔基-2-苯并噻唑次磺酰胺）替代 NOBS，以保障人类健康，并推进行业的可持续发展。

2001 年，促进剂 NOBS 产量 6200t，为同类产品的 30%。至 2007 年，在其他产品快速增长的同时，NOBS 产量出现负增长，下降至仅占同类产品的 5%左右，而用于替代它的无毒害的促进剂 NS 产量大幅增长，2007 年产量 4.22 万吨，为促进剂 NOBS 的 7 倍以上，年平均递增 100%，成为中国第一大促进剂品种。

2005 年国家科技部将万吨级 NS 生产技术开发列入国家“十一五”重点科技支撑计划，极大地推动了 NS 的发展。为进一步推动清洁生产工艺，2008 年国家科技部立项开发 NS 的清洁生产工艺，开发氧气氧化法替代次氯酸钠为氧化剂的方法，实现节能减排的目标。

表 6-1 是会产生亚硝胺的促进剂及主要替代品。除 NS 成为 NOBS 的次磺酰胺类主要替代品外，CZ、TBSI、伯胺类促进剂 XT-580 等产品开发也取得显著效果，秋兰姆 TMTD 的主要替代品 TB_zTD 已经形成规模化生产。

可替代 DTDM（二硫代二吗啉）的 DTDC（二硫化-*N*,*N*-二己内酰胺）在硫化过程中不产生亚硝胺，并可赋予硫化胶优良的物理机械性能和老化性能，国内已有企业开发成功。

表 6-1 会产生亚硝胺的促进剂及主要替代品

类　别	会产生亚硝胺促进剂	主要可选替代品
次磺酰胺	2-吗啉基硫代苯并噻唑次磺酰胺(NOBS) *N*,*N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DIBS) *N*,*N*-二环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DCBS) *N*-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰-*N*′-氧联二亚乙基次磺酰胺(OTOS)	*N*-叔丁基本-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS) *N*-环已基-双(2-巯基苯并噻唑)次磺酰胺(CBBS) *N*-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺(TBSI) *N*-叔丁基-2-吡啶次磺酰胺(TPSI) *N*-环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ) 其他伯胺类次磺酰胺如 XT-580
秋兰姆	二硫化四甲基秋兰姆(TMTD) 一硫化四甲基秋兰姆(TMTM) 四乙基秋兰姆双(二乙基硫化氨基甲酰)二硫化物(TETD)	二硫化四苄基秋兰姆(TB_zTD) 二硫化四异丁基秋兰姆(IT) 一硫化四异丁基秋兰姆(IU)
硫黄给予体	二硫代二吗啉(DTDM) 四硫化二吗啉等吗啉基物质	无吗啉基给硫体 如二硫化-*N*,*N*-二已内酰胺(DTDC) 硅烷偶联剂 Si-69 抗硫化返原剂 HTS、PK900、VPKA9188

6.3.2.2 防老剂 D 的替代

多年来未得到解决的有毒有害防老剂 D 的生产也得到控制。在橡胶制品的工艺配方中，完全可以使用 4020、4010NA 等防老剂替代防老剂 D。

由于 RT-培司清洁工艺的突破，我国对苯二胺类以 4020 为代表的防老剂快速发展，自 2004～2008 年平均递增 90%左右，2008 年产量约 7 万吨，成为全球最大的 4020 的供应商。苯二胺类防老剂 4020、4010NA 和喹啉类防老剂 RD 作为防老剂主要大品种占防老剂总量的 80%，“十二五”期间将继续作为主要大吨位品种发展，特种需求的耐黄变的防老剂仍有发展空间。

6.3.2.3 多环芳烃油的替代

橡胶油是橡胶加工过程中重要的软化剂，在橡胶制品中所采用的石油系橡胶油中主要包括芳烃油、环烷油和石蜡油。

由于芳烃油价格相对较低，同时与橡胶的相容性优于其他操作油，且能起到改善混炼、压延/压出、硫化硫动性等加工性能，在橡胶加工中被大量使用。目前，国内芳烃油用量超过 25 万吨，但其中所含的多环芳烃（polycyclic aromatic hyarocarbons，PAHs）已被证实具有致癌、致突变及生殖毒害，所以引起了广泛关注。实验证明，环烷油可满足环保和健康要求，它可替代芳烃油用于轮胎等橡胶制品的生产中，但其产量小，价格高于芳烃油。据报道，壳牌公司称其开发出一种类芳烃油已通过欧盟环保要求测试。国内的中国海洋石油总公司和中国石油化工集团公司系统也都声称开发出了高环烷烃含量的环保高芳橡胶油，一些指标还高于国外产品。国内其他企业，包括一些橡胶助剂企业也在积极开发替代产品，芳烃油的替代已是不久将来可以实现的事。

因此，目前市场上的普通芳烃油的退出将是必然趋势，主要由环保芳烃油和环烷油替代。当前，环保芳烃油主要依靠进口或外资企业产品，必须加快环保芳烃油的开发，以满足橡胶工业需求。

6.3.2.4 间苯二酚和硫酚类塑解剂的替代

针对间苯二酚在加工过程中“发烟”刺激人体皮肤和呼吸道等问题，研制开发了改性间苯二酚甲醛树脂 GLR-20 黏合剂，显著克服了这个问题，已形成了产业化规模，极大改善了加工环境。已形成工业化规模的有机胺类 AIR 系列黏合剂新产品，也可替代部分间苯二酚，具有良好的黏合效果。

橡胶塑解剂五氯硫酚在国际上被疑为有毒物质，拜耳公司已开发了雷那西 11（Renacit 11）为代替品，其化学名为 2,2′-二苯酰氨基二苯基二硫化物，国内也已开发了同类产品并获得应用。此外，国内开发的有机金属络合物如 PS、AT-S（结合于有机及无机分散剂的有机金属螯合物）、CPA、DZ-8（有机络合物，CPA 环保塑解剂）等也具有相当的塑解效果。另一类物理化学复合的塑解剂 HTA（化学活性剂与锌皂复合物）和菠斯特 ZD-4（半化学性塑解剂）既有化学塑解作用，同时兼备了物理增塑效果，改善胶料的加工性能，该产品也已形成了规模化生产并获得应用。

6.3.2.5 其他需要逐步替代的物质

阻燃剂是一类能够防止合成材料被引燃或抑制火焰传播的助剂，是塑料加工助剂产能最大的一类，也是橡胶制品应用于火灾危险场所的必用助剂。溴系阻燃剂是卤素阻燃剂中最有效的一种，长期以来，由于溴系阻燃剂具有效果好、添加量少、相容性好、热稳定性能优异、对阻燃制品性能影响小，一直很受市场欢迎。溴系阻燃剂常见的有六溴联苯、八溴联苯、九溴联苯、十溴联苯、十溴二苯醚、八溴醚、四溴双酚 A、六溴环十二烷、五溴二苯醚等。

但大量研究表明，长期接触该类化合物，对甲状腺功能、生殖功能、神经精神功能及免疫功能等有明显损伤作用；此外还有致畸、致突变和致癌作用；溴系阻燃剂在燃烧时不仅不能抑制合成材料放出的烟气，自身还会释放大量有毒有害气体，使得火灾现场人员无法逃离，阻碍消防人员进行救助，并严重腐蚀设备和仪器等财产。

近年来从环保方面要求非卤阻燃剂的呼声越来越高，开发环保型高抑烟无机系阻燃剂已成为行业热点，煤矿阻燃输送带对非卤阻燃剂的要求也越来越高。

欧盟禁令中已明确限制多溴联苯和多溴二苯醚的使用。

欧盟 2002/95/EC 指令（ROSH）提出了重金属如铅、汞、镉等，及溴二苯、多溴联苯醚、石棉等物质给予限制，涉及橡胶工业的有含铅、锡、部分补强填料和阻燃剂等。

欧盟 2003/105/EC 指令将氧化锌列为 N 类对环境有害物质。

欧盟 2005/84/EC 指令主要为对邻苯二甲酸酯/盐类物质的限制，涉及橡胶行业的主要为增塑剂类材料。

6.3.3 替代有毒有害橡胶助剂产品工作新动向

除了在次磺酰胺类橡胶促进剂含亚硝胺毒性产品的替代和含奈胺类毒性防老剂产品的替代已经取得预期成果外，仍然存在有毒有害的橡胶助剂产品，需要继续开展有毒有害橡胶助剂产品的替代工作。这是橡胶助剂清洁生产的重要任务之一。

目前，人们对于橡胶助剂毒性问题的认识逐步统一。这一点政府和企业已经做了大量的工作，但在实际生产中对有毒害橡胶助剂的替代工作却不尽如人意，尤其在国内的轮胎生产企业。造成这一现状的关键是经济利益。没有国家的明令禁止，仅凭生产企业的觉悟很难自觉自发停止生产和使用工艺简单、价格较为低廉、毒性较大的橡胶助剂品种。所以，政府应该出台更加细致的法规，杜绝有毒有害橡胶助剂的使用。

目前我国橡胶助剂行业替代有毒有害橡胶助剂产品的研发新动向集中在橡胶塑解剂、秋兰姆类促进剂和硫化剂，具体需要替代的是五氧硫酚类橡胶塑解剂、秋兰姆类促进剂 TMTD（二硫化四甲基秋兰姆）和含硫化合物硫化剂 DTDM（二硫代二吗啉）。

促进剂 NOBS 和防老剂 D 已被国家环保部列为高环境污染、高风险的产品目录。需要大幅度降低 NOBS 的产量，进而将其全面替代。同时对少数仍然生产防老剂 D 的企业实行制裁措施，杜绝其生产。

促进剂 TMTD 和硫化剂 DTDM 都因含仲胺结构而反应生成亚硝胺进而导致有毒有害化学品的形成。超促进剂生产企业已经致力于可以替代有毒有害产品的新型促进剂的开发，如开发了 TB_zTD（二硫化四苄基秋兰姆）替代目前用量超过 1 万吨/年的 TMTD（二硫化四甲基秋兰姆）、TMTM（一硫化四甲基秋兰姆）等超促进剂秋兰姆类化合物，由于 TB_zTD 的分子量大，尽管也属于仲胺类化合物，但产生亚硝胺的比例相对小得多，对人体的危害也就小得多。

化学塑解剂五氯硫酚类化合物曾经是全球使用最广泛的产品。五氯硫酚含氯、酚是其有毒性的重要原因，对人体皮肤和器官刺激严重，国外已基本淘汰该类产品，采用了新型橡胶塑解剂，如德国拜耳公司的雷那细 11（2,2′-二苯酰氨基二苯基二硫化物）。我国相关生产企业也正致力于研发无毒橡胶塑解剂，如开发了特种金属络合物 CPA、ATS、D-3、ZD-8、PS 和 PR-22（雷那细 7）等产品替代 SJ-103（五氯硫酚＋活性剂＋分散剂）。

采用硫黄给予体 DTDC 替代 DTDM 的研发应尽快形成产业化规模。

欧盟环保法规规定，自 2010 年 1 月 1 日起，所有进入欧盟市场的橡胶填充油必须符合欧盟标准，也就是轮胎中多环芳烃含量小于轮胎质量的 0.1%，八种特定芳烃含量小于 10ppm（10mg/kg），苯并芘含量小于 1ppm（mg/kg）。此后，国内一些有出口欧盟业务的企业积极寻找符合欧盟标准的环保芳烃型橡胶油。经过努力，利用环烷基油生产的环保橡胶油可以达到欧盟要求。2010 年 10 月，辽河石化公司自主研发的环保橡胶填充油先后通过 BIU（德国生物致癌物研究所）、

SGS（瑞士通标标准技术服务有限公司）、TUV（德国技术监督协会）三家国际权威机构认证，表明这种环保橡胶油完全符合出口欧盟市场的要求，在国内尚属首创。

预分散是橡胶助剂的发展方向。预分散技术是将80%左右的粉末状助剂通过超微细、捏炼等技术，分散在20%的高聚物中制成颗粒状产品。预分散助剂产品克服了粉末助剂在加工过程中的飞扬，提高了配合剂的称量精度，提高了橡胶助剂在胶料中的分散效果，能保证胶料正常的物理性能，是国际上橡胶助剂剂型的发展方向。我国万吨位级生产装置已研发在建，并得到“十一五”国家科技支撑计划的支持。预分散技术在行业中的推广应用，将大大提高我国橡胶助剂的产品质量，提高我国橡胶助剂的整体竞争力，更有利于产品国际化。

6.4 橡胶制品绿色配方的助剂调整方案

应当注意到，由于不同橡胶制品企业的生产配方千差万别，各种助剂的实际替代量需要试验确定，不能一概而论。实际上，橡胶制品生产中所用的大多数橡胶助剂的毒性是绝对存在的，“无毒”只是一个相对的概念。这就要求在橡胶制品生产中尽量采用低毒或无毒的橡胶助剂替代有明确毒性的助剂，在生产操作中降低粉尘污染，切实做好人身防护及环境保护工作，才能逐步达到清洁生产、绿色化工的要求。

目前，能够造成急性中毒的橡胶助剂产品在橡胶制品生产中基本已经杜绝，存在的主要问题是还有相当多的助剂能使操作人员存在慢性、积累中毒的危险或对环境有潜在危害，如长期接触一些助剂会有致癌危险等。本节根据相关文献资料，重点对橡胶制品生产领域中经常使用的有一定毒害的橡胶助剂进行了介绍，同时列举了其无毒（低毒）替代品，即“绿色”替代品的建议。

6.4.1 防老剂的绿色方案

橡胶制品生产中采用的毒性较大的防老剂主要是萘胺类防老剂，主要品种有*N*-苯基-*α*-萘胺（防老剂A）和*N*-苯基-*β*-萘胺（防老剂D），这类防老剂有明确的致癌毒性问题，在发达国家和地区早已被禁用，国内大的橡胶制品企业也都已停止使用。但因该类防老剂原料易得，生产工艺简单，价格低廉，并且防老效果优良，仍有不少小橡胶制品企业将其作为主要防老剂品种使用。这些小橡胶制品厂因为劳动防护条件恶劣而给工人健康造成更大的危害。

目前，用于橡胶制品的成熟的防老体系日趋统一，如斜交轮胎采用防老剂4010NA＋RD＋石蜡，子午线轮胎采用防老剂4020＋RD＋微晶蜡都可以达到理想的综合防护效果，这些防老体系都是低毒的。所以萘胺类防老剂的替代不是技术问题，而是其经济根源。只有国家明令禁止生产和使用才会杜绝其继续造成危害。

6.4.2 促进剂的绿色方案

橡胶制品生产中常用的促进剂有次磺酰胺类促进剂和噻唑类促进剂。

噻唑类促进剂一般无毒，但其焦烧时间短，硫化速度偏慢的特性决定了在橡胶制品生产中主要作为第二促进剂出现，实际用量较小。主要的应用品种为促进剂 2-巯基苯并噻唑（M）和 2,2′-二硫代二苯并噻唑（DM）。

次磺酰胺类促进剂以其加工安全性好、硫化速率快和物理机械性能高的综合性能占据橡胶制品生产用促进剂品种的首位，品种包括促进剂 2-吗啉基硫代苯并噻唑次磺酰胺（NOBS）、*N*-叔丁基本-2-苯并噻唑次磺酰胺（NS）、*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（CZ）和 *N*,*N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺（DZ）等。

在这几个品种中，促进剂 NOBS 是能够产生亚硝胺的品种，而亚硝胺已经被认为是具有致癌作用的物质。西方发达国家和地区的橡胶制品企业已经停止该促进剂品种的应用，而国内仍在轮胎生产中广泛采用该品种促进剂。NOBS 可以用 NS＋CTP（防焦剂）或 CZ＋CTP 来替代达到相近的效果，尤其以 NS＋CTP 替代效果较好，在焦烧时间、硫化速率及硫化胶的模量方面都可以非常接近。

此外，Flexsys 公司开发的次磺酰亚胺类促进剂品种 TBSI 属于无亚硝胺毒害品种，也基本可以替代（或与 NS 并用替代）NOBS，且可以获得较好的焦烧性能和抗硫化返原效果，尤其适合在钢丝黏合胶料配方中采用。目前在轮胎生产中替代 NOBS 所存在的主要障碍可能就是成本和使用习惯的问题。相信随着人们安全环保意识的逐步加强，NOBS 会逐步被替代。

轮胎生产中经常采用少量秋兰姆类促进剂作为第二促进剂，常用的品种为二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）。该产品能够产生亚硝胺，可以用安全的二硫化四苄基秋兰姆（TB_ZTD）来替代，除解决了亚硝胺产生的问题，还可以使胶料获得更好的焦烧安全性及抗硫化返原性能，尤其适合在填充大量白炭黑的胎冠胶配方中使用。

6.4.3 硫黄给予体的绿色方案

在硫黄给予体中，轮胎生产中常采用的品种是二硫代二吗啡啉（DTDM）。它也能够产生亚硝胺物质，在作为硫化剂时可以用无亚硝胺毒害的烷基苯酚二硫化物或多硫化物（如 ATOFINA 公司的 VULTAC5、VULTAC710）等品种来代替。烷基苯酚硫化物硫黄给予体焦烧安全性较高，在各种聚合物中的溶解度高，在并用胶中的分布更均匀，从而可以达到并用胶较好的共硫化，可以使硫化胶获得更好的物理机械性能，并改善胶料的耐热老化性能。该类产品特别适合于不同极性橡胶的并用体系，如 NR/XIIR 并用的密封层胶、白胎侧胶料等。在改善动态生热和抗硫化返原的半有效硫化体系中，DTDM 可以用双(3-乙氧基硅烷丙基)四硫化物（即 Si69）硅烷偶联剂作为硫给予体达到相似的效果。如果主要从抗硫化返原的角度出发，还可以用抗硫化返原剂，如 1,3-双柠糠酰亚胺甲基苯（Prekalink900）、六亚甲基 1,6-双硫代硫酸二钠盐二水合物（DuralinkHTS）等替代

达到类似的效果，目前国内已经有该类抗硫化返原剂产品生产。

6.4.4 黏合助剂的绿色方案

目前在橡胶制品生产中，应用于骨架材料与橡胶黏合最为广泛的是间甲（白）直接黏合体系，国内广泛采用的亚甲基接受体为间苯二酚。间苯二酚是一种毒害较大的助剂，在胶料混炼过程中，温度超过 110℃时即开始升华产生有毒烟雾，刺激人的呼吸道黏膜。

其改进产品间苯二酚-甲醛树脂较好地解决了这一问题，这类产品有 INDSPEC 公司的 PenacoliteB20S，国内的 RF 90 等产品。由于该类产品具有较低的游离间苯二酚含量，在实际使用中已经感觉不到间苯二酚烟雾的存在，改善了生产环境，明显消除了间苯二酚的毒害。

间甲（白）黏合体系中的亚甲基给予体常用六羟甲蜜胺五甲基醚（HMMM）和六亚甲基四胺（HMT）。HMT 因为在黏合树脂生成反应过程中会释放毒性甲醛而对硫化工人造成毒害，可以用 HMMM 来代替，以便避免毒害。因为 HMMM 常温下为黏稠液体，给称量操作带来不便，目前常用的是以白炭黑吸附的含有 65%HMMM 的产品，即黏合剂 RA。

6.4.5 加工助剂类的绿色方案

塑解剂 SJ-103（又称塑解剂 B）是常用的加工助剂，为德国 Bayer 公司 RenacitⅦ的仿制品，由五氯硫酚、分散剂、活化剂复配而成。在以天然橡胶为主的大容量高速混炼工艺中不可或缺，因为有效成分为五氯硫酚，被疑为具有毒性。目前其典型的无毒替代品为含有有机金属螯合物的复合型加工助剂，这类助剂也能通过化学作用加速橡胶分子链的断裂，达到对橡胶高温塑解的效果。

国外有一种值得注意的塑解剂为 2,2′-二苯甲酰胺二苯基二硫化物（DBD），在高温下有高效塑解效果，如拜耳公司开发的 Renacit11/WG，即为塑解剂 DBD、活性剂和蜡的混合物，在开炼机和密炼机中均可使用。

高芳烃油作为一种矿物油在轮胎生产中替代了一些植物油脂（如松焦油）而被广泛应用，随着对其潜在的毒性研究的深入，促使欧洲开始研究和使用轮胎用无毒操作油。目前，国内可以替代的产品为环烷油。该产品与橡胶的相容性和物理机械性能均较好，能满足轮胎产品要求。

6.5 橡胶助剂的绿色生产简介

6.5.1 概述

21 世纪是环保世纪，发展绿色化工成为化工行业的重中之重，也是我国橡胶助剂行业的重中之重。橡胶助剂工业属精细化工领域，主要原材料为苯胺及其衍生物、吗啉、二硫化碳、苯、丙酮、酚、醛及氯气等，从原料构成可见橡胶助剂清洁生产的重要。

橡胶助剂因品种繁多，生产中产生的“三废”成分非常复杂，仅仅依靠末端治标不治本，不能彻底解决问题。1992 年，联合国在巴西召开的环境与发展大会提出了全球环境与经济协调发展的新战略。我国政府于 1994 年提出《中国 21 世纪议程》，将清洁生产列为重点项目。2003 年 1 月 1 日施行的《中华人民共和国清洁生产促进法》明确指出清洁生产的范畴是，不断采取改进设计、使用清洁的能源和原料、采用先进的工艺技术与设备、改善管理、综合利用等措施，从源头削减污染，提高资源利用效率，减少或者避免生产、服务和产品使用过程中污染物的产生和排放，以减轻或者消除对人类健康和环境的危害。鉴于此，我国助剂行业一直倡导清洁生产，依靠科技创新，积极开发新的合成工艺路线和采用先进的自动化程度高的设备，加强过程管理，大力发展循环经济，实现资源、能源、环境和效益的总体优化。

我国橡胶助剂行业经过多年的发展和努力，绿色环保类促进剂的比例逐年稳步上升。防老剂 4010NA、4020 重要中间体对氨基二苯胺（RT-培司）清洁工艺已成功应用于工业化生产。2000～2003 年，山东圣奥化工公司成功开发了 RT-培司的催化氧化新工作，产品全部原材料利用率达 98%，基本实现了零排放。这一新工艺的重大突破使我国防老剂主要品种对苯二胺类防老剂的生产达到了国际领先水平。其他类助剂清洁化工艺技术的开发和生产也取得了较快的发展。

主要橡胶助剂和中间体的清洁工艺，有的已经工业化应用，有的尚处在实验室研究阶段。国内橡胶助剂界一定要加快推广普及清洁工艺，将污染消灭在合成工艺中，保证行业可持续健康发展。部分没有工业化的技术要加快开发力度，尽快取得技术突破。

作为橡胶助剂生产企业，应当密切注意国家的政策动向，及时掌握橡胶助剂的发展趋势，做好绿色环保橡胶助剂产品的开发及生产工艺改进，以免在国家强制政策出台后造成产品品种调整困难而难以为继。

6.5.2　促进剂的绿色生产技术

6.5.2.1　促进剂 M 的新工艺

促进剂 M 既是橡胶工业重要的硫化促进剂，又是大多数次磺酰胺类促进剂的原料，其产量在各种橡胶助剂中占居首位。传统生产 M 的工艺为常压法，目前国内企业逐步采用高压法，由苯胺、二硫化碳和硫黄经高温高压缩合获得 M 粗品，然后进行精制。其精制方法有酸碱法和萃取法。从清洁生产角度讲，萃取法要优于酸碱法，萃取法产生的废水少。但是，两者都会产生大量的酸性硫化氢气体和废渣，难以治理，成为环保难题。

国外报道采用苯胺、硝基苯和二硫化碳为原料，在合成过程中，硝基苯被副产物硫化氢还原成苯胺，硫化氢则被氧化成硫黄而继续参与反应，这样就减少了硫化氢废气的排放量，避免了对环境产生的污染，从而成为了一条绿色工艺路线。国内有的企业和高等院校正在开发该工艺技术，目前尚处于试验阶段。

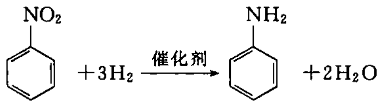
硝基苯/乙醇法合成硫化促进剂 M 是继邻硝基氯苯法、苯胺法、硝基苯苯胺

混合法的又一次技术革新。它结合了当今已成熟的乙醇重整制氢技术和硝基苯苯胺混合法生产工艺，即将硝基苯、乙醇与二硫化碳投入反应釜中，在催化剂的作用下生产促进剂 M 和水，放出二氧化碳。利用乙醇液相催化重整制得的氢气直接进行硝基苯的原位液相加氢反应，将乙醇重整催化液相制氢和硝基苯的原位液相加氢还原合二为一，突破了外加氢气的限制。该方法充分利用我国大量的乙醇资源，降低了能源和原材料的消耗，是促进剂 M 的绿色生产工艺，其合成原理见式(1)～(7)。

(1) 乙醇、水蒸气重整

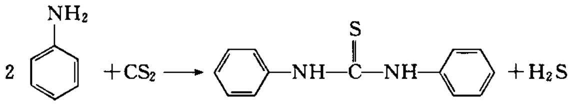
$$0.5C_2H_5OH+1.5H_2O \xrightarrow{\text{催化剂}} 3H_2+CO_2 \quad (1)$$

(2) 硝基苯还原成苯胺

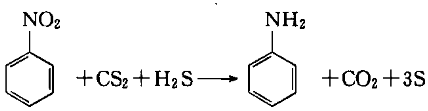


(2)

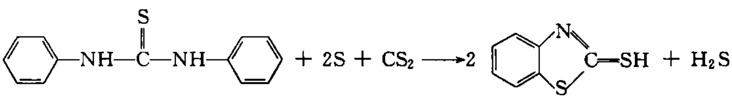
(3) 促进剂 M 合成



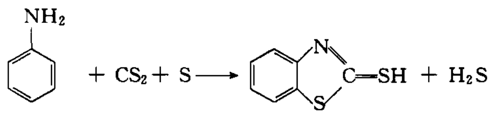
(3)



(4)

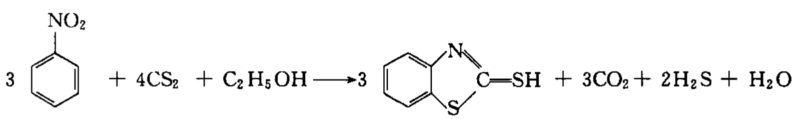


(5)



(6)

由上面六步可以得出总反应式：



(7)

6.5.2.2 促进剂氧化技术

目前，在多种促进剂如 DM、NS 和各种秋兰姆类促进剂的生产过程中，均需经过氧化过程而得到最终产品。对于氧化方法的选择主要有亚硝酸钠氧化法、次氯酸钠氧化法、过氧化氢氧化法和氧气氧化法等。采用亚硝酸钠和次氯酸钠作为氧化剂会产生大量氮氧废气和高含盐废水，污染严重且难以治理，工艺流程长，设备腐蚀严重。而采用过氧化氢氧化法和氧气氧化法制备促进剂，可大大降低污染排放，具有很好的环境效益。但氧气氧化需要在一定的压力下进行，并采用贵金属催化剂，设备投资和成本较高，安全性要求也高。

(1) 过氧化氢氧化法 过氧化氢（双氧水）氧化法是无环境污染，并且对设备腐蚀小的较好的合成方法。以过氧化氢为氧化剂的合成方法被认为是替代现行次氯酸钠工艺的一种较为理想的工艺。该工艺过程不使用任何强酸强碱，过氧化氢完成氧化后，变成了无害的 H_2O，因此对环境无污染，对设备无腐蚀，同时所采用的设备与现有工艺设备类似，易于在现有设备的基础上实现，过氧化氢氧化法已经在多个橡胶促进剂品种中得到应用。

(2) 氧气氧化法 氧气氧化法是在一定的高压条件下进行，但需要特殊的催化剂与之配套，对设备要求比较高，其目标产物收率高，纯度好。早期荷兰阿克苏诺贝尔公司提出一步催化氧化法合成二硫化四苄基秋兰姆，在反应中采用纯氧为氧化剂，也可为含氧气体如空气。催化剂可为含有四个结晶水的乙酸锰，助催化剂可为三乙胺，溶剂可用甲醇，产品收率可达 96.4%。

上海长江化工厂采用氧气催化氧化法制备橡胶促进剂 DOTG（二邻甲苯胍），产品符合日本 JIS、意大利 IVF 标准，红外光谱也与标准产品图谱相同。

沈阳东北助剂总厂采用氧气法以 *N*,*N*-二苯硫脲、氨水和氧气作为原料制造二苯胍（促进剂 DPG），与传统的氧化铅法相比，具有原料品种少、工艺流程短等许多优点，反应周期仅为 8h，收率可达到 91%，产品质量高于氧化铅法生产的产品质量。

国外也有报道采用氧气法制备 NS，催化剂选择乙酸铜、酞菁钴等，该法的优点是产品质量好，反应速率快，收率高，基本无污染，但是设备投资大、操作成本高。

山东单县化工有限公司研究开发了“氧气法制备 DM 新技术”，该技术以粗品 M 为原料，氧气作为氧化剂，缩短了工艺流程，降低了生产成本，提高了产品收率。

CZ 的生产也可以使用氧气氧化法，即以氧气为氧化剂，在催化剂和氨水存在下，促进剂 M 与环己胺氧化生成促进剂 CZ。该工艺与其他工艺相比，具有“三废”少、氨和环己胺回收率高、产品质量好、易于自动化操作、反应选择性高（98%）、收率高（97%）、反应速率快等特点，而且催化剂多选用铜等金属催化剂，经济效益高。该技术的关键点在于金属催化剂的回收，为此，Flexsys 公司采用高吸附的多孔微粒结构木炭作为催化剂。

6.5.2.3 叔丁胺清洁生产工艺

叔丁胺是环保型橡胶促进剂 *N*-叔丁基-2-苯并噻唑（NS）的主要中间体。国内外正在应用或者开发的叔丁胺生产工业路线较多，主要有叔丁脲水解法、*N*-叔丁酰胺水解法、异丁烯-氢氰酸法、甲基叔丁基醚氢氰酸法、甲基叔丁基醚催化氨化法、异丁烯氨化法、叔丁醇卤化再氨化法等。国内主要采用甲基叔丁基醚氢氰酸法和异丁烯氰化法，这两种方法均需要使用剧毒原料氢氰酸，环境污染与设备腐蚀严重。

异丁烯氨化法，成本低、几乎没有污染，作为清洁工艺备受国内外重视。巴斯夫、孟山都、住友化学公司均采用该路线进行生产。异丁烯氨化法是在酸性催化剂、高温、高压条件下，异丁烯与氨直接加成进行的。从理论上讲，异丁烯氨

化法最符合原子经济清洁生产理念，该方法原料易得、价格低、一步合成，是一种很有发展潜力的合成工艺，成为20世纪80年代以来叔丁胺合成领域研究的最热点技术。

但是，异丁烯氨化法属于平衡反应，在工业条件下转化率很低，小于20%，大量未反应的物质要循环使用，要达到经济合理水平，则要求催化剂具有高活性、高选择性、长寿命，因此，寻找合适的催化剂是该合成工艺的关键。此外，合成反应所需要压力高（20～30MPa）、对设备的要求也就高，涉及大量的副产物和未反应物的分离及循环套用，技术难度大。

今后，异丁烯氨化法将是叔丁胺技术发展的主流。

6.5.3 防老剂的绿色生产技术

6.5.3.1 防老剂RD生产新技术

橡胶防老剂RD是一种酮氨类价廉物美的防老剂，我国年产量约为5万吨。传统的生产工艺以盐酸等液体酸为催化剂，产生大量的含盐废水，环境污染严重。而采用固体酸为催化剂的新技术可以克服液体酸的缺点，不产生反应废水，并可提高产品质量，减少设备腐蚀。

目前，国内多家科研机构和生产企业对固体酸为催化剂一步法合成防老剂RD进行了研究开发，其中研究报道采用的固体酸催化剂品种主要有：SO_4^{2-}/TiO_2固体超强酸、SO_4^{2-}/ZrO_2固体超强酸、磺化苯磷酸锆、强酸性离子交换树脂等。

对比液体酸，采用固体酸具有容易与液相反应体系分离、不腐蚀设备、几乎不产生反应废水等优点。

6.5.3.2 对氨基二苯胺（RT-培司）清洁生产工艺

对氨基二苯胺（RT-培司）是橡胶防老剂主导品种4010NA、4020的重要中间体，其产品质量和成本直接影响到防老剂产品4010NA、4020的生产和应用。

国内外生产RT-培司主要有以下工艺路线。

(1) 苯胺法 以对硝基氯化苯与苯胺为原料，在氧化铜和碳酸钾催化作用下高温缩合生成4-硝基二苯胺；然后用硫化碱还原为4-氨基二苯胺（4-ADPA）。

(2) 甲酰苯胺法 也称改进型苯胺法，即先用甲酸与苯胺缩合得甲酰苯胺，再与对氯硝基苯在碳酸钾存在下反应生成4-硝基二苯胺，然后用硫化碱还原制备4-氨基二苯胺（4-ADPA），国内原来一般采用此工艺。

(3) 二苯胺法 以二苯胺为原料，在无机酸存在下，在有机溶剂中用亚硝酸盐进行亚硝化，得到*N*-亚硝基二苯胺，再用无水氯化氢进行重排得4-亚硝基二苯胺盐酸盐，用碱中和生成4-亚硝基二苯胺（4-NODPA），最后用硫化碱还原得4-氨基二苯胺（4-ADPA）。

(4) 硝基苯法 在硝基苯、苯胺、催化剂氢氧化四甲基铵（TMAH）控制水分的条件下，反应生成4-硝基二苯胺（4-NDPA）和4-亚硝基二苯胺（4-

NODPA)，再以多元催化剂（Pt-Pb/C）PB/C 或兰尼镍为催化剂加氢还原为 4-氨基二苯胺（4-ADPA）。

第（1）～(3）种方法反应条件苛刻、收率低、副反应多、成本高、质量差，且存在大量“三废”，对环境影响大，正处于淘汰趋势。

硝基苯法是近年新开发的合成路线，该工艺成功取代对氯硝基苯与苯胺缩合制备 4-氨基二苯胺。由于硝基苯没有氯基团，因而在缩合过程中不会产生氯化氢，基本无“三废”产生，对设备腐蚀也小，其“三废”产生量比传统的甲酰苯胺法减小 99%。

硝基苯法合成 RT-培司的基本合成原理是，苯胺和硝基苯之间的直接耦合反应是在没有辅助取代基团和其他氧化剂的情况下，以苯胺为亲核试剂，在硝基苯上进行亲核取代反应。首先，在催化剂氢氧化四甲基铵（TMAH）或四甲基碳酸铵作用下，苯胺形成苯胺离子，随后苯胺离子作为亲核试剂与硝基苯反应生成 δ 键，其中一部分以硝基作为氧化剂进行分子内氧化还原反应生成 4-亚硝基二苯胺盐；另一部分则以游离的硝基苯作为氧化剂，进行分子间氧化还原反应，生成 4-硝基二苯胺盐；4-亚硝基二苯胺和 4-硝基二苯胺在粉末状催化剂兰尼镍作用下加氢反应，生成 4-氨基二苯胺（反应机理如图 6-1 所示）；氢化液过滤得到粉末状催化剂兰尼镍，再生后套用回氢化工序；与加氢催化剂分离后，氢化液经萃取、浓缩，在蒸发器底部得到氢氧化四甲基铵，套用回缩合工序。

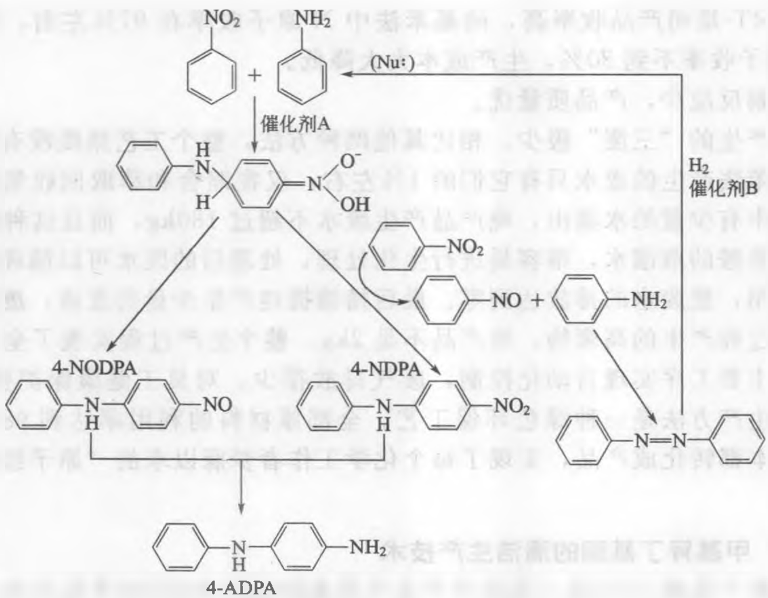


图 6-1 硝基苯法生产 RT-培司反应原理

催化剂 A 为氢氧化四甲基铵（TMAH）或四甲基碳酸铵；催化剂 B 为兰尼镍

新工艺与甲酰苯胺法和二苯胺法相比，具有以下显著的优点。

（1）反应条件温和。硝基苯法中的缩合和还原反应是在低于 80℃下进行的，

相比其他方法要在 200℃下进行要温和得多，也就意味着反应的安全性要高得多，而耗能要少得多。

(2) 反应流程短，易实现连续化和自动化控制，经过缩合、还原、萃取、蒸馏、精馏五道工序即可得到高质量 RT-培司（工艺流程简图如图 6-2 所示）。

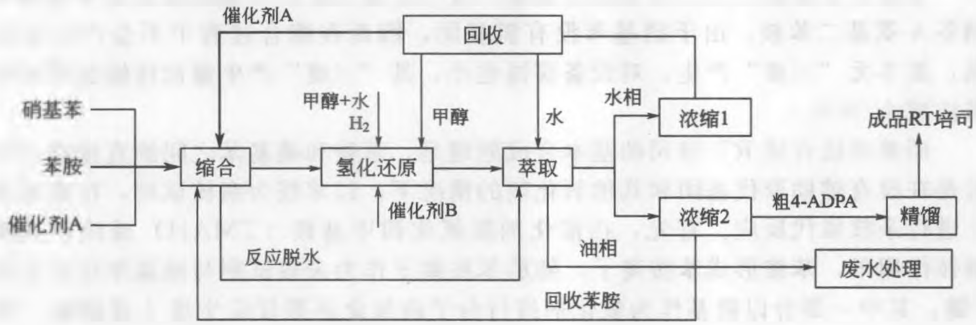


图 6-2 RT-培司工艺流程

(3) 所用原料为苯胺、硝基苯、氢氧化四甲基铵、铝镍合金粉，其中苯胺和硝基苯缩合释放出的是水，氢氧化四甲基铵和铝镍合金粉绝大多数回收再利用，仅少部分损耗。原料和中间过程无腐蚀性介质，对设备的材质要求低，可以大大降低固定资产的投资额。

(4) RT-培司产品收率高，硝基苯法中 N 原子收率在 97%左右，而其他方法的 N 原子收率不到 80%，生产成本大大降低。

(5) 副反应少，产品质量优。

(6) 产生的“三废”极少。相比其他两种方法，整个工艺路线没有其他副产物，硝基苯法产生的废水只有它们的 1%左右，仅在缩合和萃取回收氢氧化四甲基铵过程中有少量的水蒸出，吨产品产生废水不超过 180kg，而且这种废水主要是含少量苯胺的蒸馏水，很容易进行生化处理，处理后的废水可以循环使用或作为中水使用，使废水的排放达到零。最后精馏提纯产生少量的废渣，废渣主要是在最后的过程产生的高聚物，吨产品不足 2kg。整个生产过程实现了全封闭连续化生产，主要工序实现自动化控制，废气排放很少，对员工健康保护极为有利，所以这种生产方法是一种绿色环保工艺。全部原材料的利用率达到 98%，所有原材料基本都转化成产品，实现了每个化学工作者梦寐以求的“原子经济”生产模式。

6.5.3.3 甲基异丁基酮的清洁生产技术

甲基异丁基酮（MBK）是全世界主导防老剂品种 4020 的主要原料之一，目前国外主要采用先进清洁的丙酮一步法合成。由于多功能高效催化剂技术的进步，丙酮一步法加氢生产 MBK 成为目前工业化最实用的工艺路线。其反应机理是通过醇缩合脱水，生成异亚丙基丙酮，然后经过催化加氢生成 MBK。目前。典型的催化剂为载有 Pt 系元素的具有酸功能的阳离子交换树脂。

由于催化剂性能优良，因此催化剂对反应原料和条件要求比较高，要求氢气纯度高，特别是氧等活性物质含量尽可能低，绝对不能含硫元素，因硫易使催化剂中毒；另外，惰性气体应尽可能除去，避免降低氢气的分压；要求原料丙酮不含水，以防止酸性阳离子交换树脂催化活性降低。

6.5.4 不溶性硫黄

不溶性硫黄是单质硫的开环聚合物，其中或多或少地含有未聚合的单质硫，因而分为高品位不溶性硫黄和中低品位不溶性硫黄。把单质硫变成长链聚合物，可分为聚合、急冷、萃取等工序。不溶性硫黄生产工艺一般分三步进行：①硫黄受热开环；②在特定温度下聚合；③聚合硫的“冻结”与封端。

不溶性硫黄的生产方法有接触法、气化法和熔融法。

接触法是以硫化氢和二氧化硫为原料，将 H_2S 和 SO_2 分别通过有酸性介质的反应器进行接触反应，反应的产物为可溶性硫与不溶性硫的混合物。将该混合物进行洗涤、干燥、粉碎、萃取等工序即可得到不溶性硫黄产品。

气化法即是以气体硫黄形态进入急冷液。

熔融法是以液体硫黄形态进入急冷液。

以二硫化碳为急冷液的方法又称干法；以水介质为急冷液的方法又称湿法。

通常人们又将不溶性硫黄的工艺分为一步法和两步法两类。一步法是指气化法加上干法或熔融法加上干法，即急冷和萃取一步完成不溶性硫黄制备技术。两步法是指气化法加上湿法或熔融法加上湿法，即以水介质为急冷液进行急冷，然后采用二硫化碳进行萃取，两步完成不溶性硫黄的制备。

山东单县化工有限公司自主研发了复合溶剂一步法生产高热稳定性不溶性硫黄工艺，即聚合工段采用高温气化法工艺，用复合溶剂萃取。该工艺路线成熟、技术先进、产品质量好，特别是高热稳定性好、收率高、溶剂可全部循环利用，克服了其他工艺路线中安全和污染问题的缺点，实现了全过程密闭循环路线，无废水排放。通过在生产和后处理过程中添加特殊处理剂，生产的不溶性硫黄与富莱克斯产品相比，高热稳定性不相上下，分散性较好，完全可以替代进口产品。并且，企业生产橡胶促进剂 M 副产的硫化氢经超级克劳斯转化成为硫黄，该硫黄作为原料用于生产不溶性硫黄，不溶性硫黄生产过程产生的副产可溶性结晶硫黄再用作生产促进剂 M 的原料，实现了硫黄的循环利用。用该方法生产的不溶性硫黄已达到高热稳定性的指标，即 120℃×15min 条件下，不溶性硫的保持率大于 40%。

总之，复合溶剂法的整个生产工艺遵循了绿色化学-环境友好技术和清洁技术的原则，属于绿色工艺。

6.5.5 间苯二酚生产新技术

间甲白黏合体系其中包括间苯二酚、甲醛给予体和白炭黑，是目前国内外制

造轮胎、输送带、平型传动带、胶管的骨架材料与橡胶之间的主要黏合剂品种。

目前全球工业化合成间苯二酚的路线主要有两条：一是以苯为原料的磺化碱熔法；二是以间二异丙苯为原料的氧化法。国内主要采用磺化碱熔法，该法的污染严重，而全球主要间苯二酚生产商日本的住友化学和三井化学采用间二异丙苯氧化法制备间苯二酚，同时产生副产品丙酮，类似异丙苯氧化制备苯酚与丙酮的方法，污染小，产品成本低。

间二异丙苯的氧化是液相碱性条件下与空气和氧气进行，得到间二异丙苯二过氧化物及副产品二异丙苯羟基过氧化物。氧化结束后，将甲苯加入氧化产物中进行分解前的预处理。预处理后的生成物经过中和、浓缩、脱水和再酸解，得到间苯二酚产品。

6.5.6 预分散橡胶助剂

传统的橡胶助剂多为粉状化学品，因存在大量粉尘、不良的气味和有毒的挥发物等，对于工业卫生和环境保护极为不利。另外，部分化学品与橡胶的相容性也较差，很难在较短炼胶时间内均匀地分散在橡胶中，常导致产生制品质量问题。为了达到分散均匀的效果，实际操作中往往采用延长混炼时间、提高混炼温度等办法，这又带来了能量损耗及过度交联等问题。这是传统的橡胶助剂普遍存在的根本性缺陷。

为了解决粉尘飞扬与分散问题，人们开发了橡胶助剂造粒技术。橡胶助剂造粒的方法很多，包括湿法、干法、熔融、充油和预分散造粒等方法，近年来，预分散造粒引起了人们极大的关注。

预分散橡胶助剂是按绿色概念所开发的一类新型橡胶助剂，旨在对传统的橡胶助剂进行全面升级换代的一类新产品。预分散橡胶助剂是指以高聚物作载体的橡胶助剂母粒，以20%左右的聚合物为载体，通过捏炼混合将助剂预分散到聚合物中，得到高浓度的均匀预分散体，然后通过挤出成型方法，获得预分散橡胶助剂产品。

橡胶助剂造粒和剂型改进是橡胶助剂的重要发展方向。预分散橡胶助剂可以提升橡胶助剂的分散性、计量准确性，减少混炼的能量消耗，且物料输送、称量方便，产品性能稳定，不受贮存条件的影响，减少粉尘飞扬，保持环境清洁，减少用户接触橡胶助剂时带来的毒害，还可以提高混炼效率、改善分散效果和加工性能、提高产品质量。

预分散体系橡胶助剂作为助剂清洁环保发展的方向，将随着全球助剂需求的不断增加及其经济环保优势，具有广阔的市场和开发优势。预分散方法的另一特点是可以通过预分散过程进行产品复配开发新品种，也可以根据下游用户需要进行产品复配。

橡胶助剂的造粒方法选择可以因产品而异，如树脂产品和部分加工助剂多数采用熔融造粒，目前促进剂大多采用湿法挤出造粒。各类橡胶助剂均可采用预分散方法进行造粒，如促进剂、硫化剂、活性剂和防老剂等。预分散助剂常用的载体为三元乙丙橡胶（EPDM）或丁苯橡胶（SBR）等与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物

(EVA 树脂) 的复合物。

6.6 REACH 法规

6.6.1 REACH 法规的核心内容

在国内全力推进橡胶助剂清洁化生产之时，发达国家则通过法规形式规范和限制化学品的生产和使用，力图保护其在该领域逐渐失去的竞争力，典型代表就是已开始在欧盟境内实施并波及世界的 REACH 法规。

长期以来，化学工业是欧盟重要的支柱主业，位居全球第一位，其产值约占世界的 1/3，而且多属科技含量高、附加值高的产品，在欧盟的发展战略中居于显著位置。因此提高欧盟化学工业竞争力，追求社会可持续发展，成为欧盟工业产业法则的重要目标。然而此前的化学品管理体系是由不同历史时期的指令和制度拼凑起来的，既不适应新形势的要求，也阻碍了企业的研究和创新，更不利于新欧盟统一市场的建立。为此，欧盟议会和欧盟理事会表决通过了《欧盟化学品注册、评估、授权和限制》(Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals，简称 REACH)，并于 2007 年 6 月 1 日起生效，2008 年 6 月 1 日起正式实施，用以取代以往欧盟关于化学品管理的 40 余项法律法规，开创了欧盟在化学品监管上的新体制。

REACH 法规的核心内容是注册、评估、授权和限制。

(1) 注册　指任何在欧盟国家生产或进口到欧盟的化学品，年产量或年进口量≥1t 的，都需在欧洲化学品管理局 (European Chemicals Agency，ECHA) 进行登记注册，并提交与该化学物质相关的全部数据和资料，包括化学品的物理化学性能、毒理学性能和生态毒理学性能等数据，实质是要求制造商或进口商对其提供的产品承担安全责任。

(2) 评估　是 REACH 法规的第二项主要内容，由欧洲化学品管理局决定是否对已注册的物质进一步的测试和评估。其目的是：①审核注册人提供的信息是否符合法规要求 (即文档评估)；②检查该物质对人类健康和环境可能造成的危害；③管理局评估工业界的测试方法以确保产品的安全性，并保证尽量减少或避免动物试验。

(3) 授权　即要求高关注度物质 (SVHC-Substances of Very High Concern) 进入市场前要获得授权。授权书隐性含义在于这些物质将逐渐被告禁用。授权制度的目的是为了保证内部市场的良好运作，有效控制 SVHC 的风险，最终确保这些物质被经济、技术可行的替代方案所替代。准予授权的标准是：该物质化学安全报告须证明其对人类健康和环境危害是可以控制的；若不能控制，必须证明其社会经济效益超过危害性，而且目前没有合适的替代产品和技术。

(4) 限制　限制程序规定，如果某种物质的制造、投放市场或使用所导致的对人类和环境的风险不能得到有效控制，而且有必要在欧盟层面予以明确，欧盟

委员会有可能将该物质的使用列入限制清单。该程序范围包括限制在某些物品中使用，限制消费者使用或限制所有的用途即完全禁止。也就是说，任何物质，不管是其本身或含在配制品、物品中，只要该物质的使用对人类健康和环境具有不可接受的风险，都必须在欧盟范围内进行限制。

REACH 法规将化学物质分为分阶段物质和非分阶段物质。

分阶段物质指 1981 年前上市的化学品，符合下列标准之一的物质视为分阶段物质：①欧洲现有商业化学物质中的物质（EINECS-European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances，欧洲现有商业化学品目录，欧洲现有上市化学物质名录）；②目前已经在欧盟境内生产，或者在 2004 年 5 月 1 日加入欧盟的国家中至少生产过 1 次但尚未投放市场的物质；③已经投放市场但在“不再作为聚合物的物质”清单上的物质。

非分阶段物质指 1981 年后上市的，其物质列在新化学物质清单——欧洲已申报化学物质（EINECS）中，欧盟估计约有 4300 多种。分阶段物质和非分阶段物质在注册上明显区别，分阶段物质有预注册缓冲期，并且根据生产或进口吨位大小给出了不同的注册期限，而非分阶段物质则一步到位，直接注册，没有缓冲期。

REACH 法规注册的时限要求，REACH 于 2007 年 6 月 1 日开始正式实施。

2008 年 6 月欧盟新化学品局成立，并开始负责 REACH 法规的实施。2008 年 6 月 1 日～2008 年 11 月 30 日，分阶段物质提交注册卷宗，进行预注册。

2008 年 12 月 1 日～2010 年 11 月 30 日，年产或年出口超过 1000t 物质完成注册；年产或年出口超过 1t 的致癌、致畸和生殖毒性物质完成注册；年产或年出口超过 10t 的水生毒性物质完成注册。

2010 年 12 月 1 日～2013 年 6 月 30 日，年产或年出口超过 100t 物质完成注册，水生毒性物质完成注册。

2013 年 7 月 1 日～2018 年 6 月 30 日，年产或年出口超过 1t 物质完成注册。

新物质上市前必须注册，新物质的注册从 2008 年 6 月 1 日开始。

除注册时限要求外，注册费用也是人们普遍关注的一个问题，由于对物质认识程度的不同，实验要求不一，每一物质申请注册企业数量不同，每一注册物质所需费用没有统一的标准可依，据专家估计，一个物质注册的相关费用约在 7.5 万欧元左右，具体到每个企业或贸易商还要根据其生产量或贸易量而承担不同的费用。目前比较清楚的就是 ECHA 公布了一个注册物质的管理费用，以下简单列出其发布的具体收费标准，见表 6-2～表 6-4。

表 6-2 一般物质提交注册的收费标准 单位：欧元

吨位范围/t	独立注册	联合注册
1～10	1600	1200
10～100	4300	3225
100～1000	11500	8625
1000 以上	31000	12150

表 6-3　中间体提交注册的收费标准　　单位：欧元

项目	独立注册	联合注册
费用	1600	1200

表 6-4　中小企业注册收费标准　　单位：欧元

吨位范围/t	中型企业独立注册	中型企业联合注册	小型企业单独注册	小型企业联合注册	微型企业单独注册	微型企业联合注册
1～10	1120	840	640	480	160	120
10～100	3010	2258	1720	1290	430	323
100～1000	8050	6038	4600	3450	1150	863
1000 以上	21700	16275	12400	9300	3100	2325

此外还有申请不公开某些信息、对产品和工艺为导向的研究及开发通报、申请授权、重新使用授权、要求上诉等收费。为了减轻中小企业的负担，对上述费用欧盟针对中小企业都有相应的减免，中小企业部分收费标准见表 6-5。

表 6-5　欧盟中、小、微型企业划分

企业类型	人数/人	年营业额/万欧元	年资产负债/万欧元
中型企业	<250	≤5000	≤4300
小型企业	<50	≤1000	≤1000
微型企业	<10	≤200	≤200

注：必须同时满足人数和年营业额或者同时满足人数和年资产负债。

关于芳烃油在轮胎中的使用问题，在 REACH 解读举例中曾有专门叙述："该产品不存在潜在的释放，但因其生产过程中引入多环芳烃而被归入 2 类致癌物质。对于轮胎中多环芳烃含量的计算要考虑最坏的暴露情况，轮胎中高芳香油的含量依赖于轮胎的种类，欧盟市场上一辆普通汽车的轮胎一般含有 600g 高芳香油，油溶进了橡胶混合物但不发生化学反应，这些芳香油中的多环芳烃含量一般不超过 400×10^{-6}，典型含量在 $(100\sim200)\times10^{-6}$。就此计算每个轮胎中多环芳烃浓度在最坏情况下$<7\times10^{-6}$，意味着轮胎中多环芳烃含量低于 0.1%（多环芳烃含量/轮胎重量）的限量值，因此，它的使用不需要与接受者进行信息交换"。可见芳烃油的禁用并非 REACH 法规的要求。

但是，欧盟发布的 2005/69/EC 指令规定，从 2010 年 1 月 1 日起直接投入市场的添加剂或用于制造轮胎的添加油需符合以下技术指标：苯并芘（BaP）含量应<1mg/kg，同时 8 种多环芳烃苯并芘（BaP）、苯并[*e*]芘（BeP）、苯并[*a*]蒽（BaA）、屈（CHR）、苯并[*b*]荧蒽（BbFA）、苯并[*j*]荧蒽（BjFA）、苯并[*k*]荧蒽（BkFA）、二苯并[*a*,*h*]蒽（DBAhA）的总含量<10mg/kg。这意味着，根据 2005/69/EC 指令，目前市场上出售的芳烃油要求在 2010 年必须退出轮胎生产。

由于芳烃油中含有多环芳烃（polycyclic aromatic hyarocarbons，PHAs），主要有八种物质对人体有强烈的致癌性和其他危害。

6.6.2 REACH 法规对我国橡胶助剂的影响

6.6.2.1 概况

REACH 法规要求，凡在欧盟境内生产或出口至欧盟市场的化学品必须进行注册登记，而且把与化学品有关的轻工、纺织、机电等众多下游产品也纳入 REACH 监管范围内，并根据不同的生产或出口量和化学品性质，要求在 2008 年 12 月后的 2～11 年内完成化学品注册。我国生产的绝大部分橡胶助剂产品特别是一些大吨位主打出口产品涵盖其中，如防老剂 4020、4010NA、RD，促进剂 CZ、NS 等，有 20 多家生产企业和近 20 家贸易公司都在规定的时间内完成了相关物质的预注册工作。

据海关统计，还有大量的橡胶助剂用于橡胶制品中间接地进入欧盟市场，而根据 REACH 的相关规定，配制品、物品中所含化学品超过一定限量时，该化学品也要进行注册、评估、授权和限制。

由此不难看出，REACH 的实施对我国橡胶助剂工业所带来的不仅是出口门槛提高，这其中可能涉及清洁生产、产品的环保、知识产权和成本费用提高等问题，同时还会影响下游产品的对欧贸易。现在许多橡胶制品企业提出了产品注册的要求，规划新的供货商名单。一言以蔽之，这是对我国橡胶助剂工业国际化能力的重要挑战。

6.6.2.2 REACH 法规造成我国企业生产成本大幅增加

REACH 法规对我国企业化学产品出口欧盟造成了巨大的成本压力。REACH 法规要求企业对所生产的每种物质进行检测，依据 REACH 法案估算，每种化学品的基本检测费用约需 8.5 万欧元，每种新化学品的检测费用约 57.5 万欧元。企业必须向欧盟设在芬兰首都赫尔辛基的新主管机构注册其生产的化学品，注册费用最高需 3.1 万欧元，零星出口的小企业也需要几千欧元的注册费。一旦这些物质名列高度关注物质名单，企业还需为进口这些物质而向欧盟申请许可。对于一般企业而言，对一个物质的一种用途申请许可就要 100 万人民币以上的费用，对于申请物质数量较多或每种物质用途较多的企业而言，费用更是数十万计增长。上述费用全部由企业承担，对企业造成很大压力。

REACH 虽然对中小企业给予一定减免，但相对中小企业的能力而言，仍然压力不小。我国化学品行业占多数的还是中小企业，其能力无法应对繁杂的 REACH 注册，又无力承担高昂的注册代理费用，就此失去出口欧洲的资格。有些企业出口物质多且吨位低，利润无法支持昂贵的注册费用，无奈只能选择退出。或许大企业可以消化 REACH 实施带来的冲击，但对中小企业来说却可能是致命的。REACH 法规的实施，严重削弱我国中小化工企业产品市场竞争力，制约了中小企业产品的生产和对欧出口。

除了 REACH 规定的各式费用之外，注册和申请许可的档案以及化学品安全报告等材料的准备工作复杂繁琐且工作量庞大，需耗费大量时间和金钱，企业还有可能需要为此引进专业人才。在履行注册、申请许可等程序时，企业需密切

关注程序进展情况，并与当局保持沟通。如某种化学物质未获得欧委会许可，企业需考虑对替代物质进行购买或研发等工作。如产品因成本过高或无法达到REACH体系的要求而致退出欧盟市场，企业在进行市场转移、开拓新市场过程中难免造成成本增加。REACH带来的成本压力可能对小吨位出口欧盟的企业影响尤其严重，会为此失去整个欧盟市场。REACH增加的费用使我国化学品出口成本增加，从而形成直接的化学品出口壁垒，我国出口化学品的竞争力将因此下降。

6.6.2.3 法案的不公平性

REACH法规在约束欧盟境内的化学品生产、贸易和安全使用的同时，出于统一数据和防止假数据以及明确法律责任主体的需要，法规规定只有欧盟境内的自然人或法人才可以进行注册。注册人需满足三个条件：在欧盟境内制造某一种物质；从事向欧盟境内进口的业务；根据REACH第八条的规定被委任“唯一代表人”。据此，除部分打算通过欧盟子公司或进口商注册的企业，在欧盟指定一个唯一代表人是非欧盟国家的企业应对REACH的一个实际解决方案。多数中国企业尤其是中小企业面临的首要问题是选择一个唯一代表人。

根据REACH规定，中国向欧盟出口相关产品必须通过欧盟境内进口商或者委托欧盟境内的代表人进行注册。虽然REACH法规是欧盟法律，不能直接规范我国企业，但事实上给我国企业造成很大不便，因不具备与欧盟内的制造商同样的便利而受到歧视待遇，如果使用未能按期注册的生产商生产的产品，则不能进入欧盟市场，使出口严重受阻。

欧盟REACH法案的实施，普遍提高了产品的生产成本，这将可能改变国际贸易格局。由于REACH的高门槛，一些高能耗、高污染、低附加值、利润低、危及人身健康的产品将不能在欧盟生产或者无利可图，那么这些产品的生产地将会从欧盟转移到第三世界国家，拥有廉价劳动力的中国将是可能性极大的转移目标国。法规对保护欧盟居民的健康与环境有实质帮助，但转移目标国则将付出高昂代价。

REACH法规维护了首次信息生成者、首次动物试验完成者的知识产权和信息产权。REACH制度是以大量信息为基础对申报的化学品进行格式化的“标准”安全性评估。当任何企业注册化学品时，信息系统首先进行搜索，只要有“先注”信息存在，即使提供的申请材料中的数据是申报企业自行完成的，仍需交纳“信息费”，否则就不能完成注册程序。这种制度设计很可能导致有人恶意注册，以便向后进入市场的企业收取“信息费”，为后进入市场的企业造起一道门槛。

6.6.2.4 企业发展的不确定性

REACH法规重要的一环是许可。欧洲化学品管理局（ECHA）于2009年6月1日公布了第一批高度关注的物质名单，今后欧盟将每两年公布一批新的高度关注物质名单。列入该名单的物质须经过许可方能进口欧盟。注册由于其繁琐复

杂和费用昂贵，已经成为企业出口的一道鸿沟，有些企业可能因为来不及预注册而失去了出口的资格；经过预注册的企业也可能有很多因为正式注册成本太高而被迫放弃欧盟市场；即便闯过注册关的企业，也不能确定自己目前生产的产品是否会被列入高度关注物质名单，如果列入该名单则意味着企业要再次花费大量的时间、精力和金钱去申请许可，能闯过层层关卡的企业可能已经所剩无几。而且，每两年公布一次高度关注物质名单，给企业带来很多不确定因素，企业不知道是否可以获得许可而无法决定是否要大规模投资生产一种物质，因为欧盟毕竟是很大的市场，对企业的发展规划来说举足轻重，这种做法确实对企业发展不利。

REACH 从保护人体健康和环境安全出发，对化学品的研发、生产、使用、废物处理等各个环节都作出了严格的规定，提出了更高的要求，其积极意义和作用应予肯定。但从另一方面讲，它在规范化学品的生产、贸易和使用安全的同时，实际上构成了一个包括技术性壁垒、环境壁垒和社会责任壁垒的新型贸易壁垒，尽管它的实施是一个渐进的过程，对我国的影响不会立即显现，但必须认真对待。我国大大小小橡胶助剂企业 200 余家，中小企业为数众多，面对繁琐的程序，高昂的费用，涉及广泛的产品，严格的时限要求，有些企业由于技术和成本费用等因素很可能放弃注册，被迫退出市场。

REACH 法规固然存在技术壁垒的嫌疑，然而，随着各国环保要求的提高，一些污染性化工企业和产品将被限制甚至被淘汰是大势所趋，这就要求我国橡胶助剂及下游产品的生产厂家要加大研发和创新力度，相互支持、配合，尽可能形成有自主知识产权的成果，积极采用国际标准或世界著名企业的实物标准组织生产，用高新技术和清洁生产工艺替代有毒与落后技术，提高产品质量，适应国内外市场的实际需要，同时更应关注国际市场动态，及时研究、搜集各国出台的技术法规和技术标准，创造和谐的贸易环境，为扩大出口争取主动权。行业则要不断完善预警系统，规范市场行为，建立有效的监管机制。希望政府关心企业诉求，加强同国外的协商，既要维护国内企业正当的利益，又要防止 REACH 的滥用和扩大化。

我国橡胶助剂工业经过这些年的高速发展，已经具备了一定的基础和产业竞争力，特别是像圣奥化工公司的防老剂 4020、中间体原料 RT-培司，山东阳谷华泰的防焦剂 CTP，南京曙光化工的硅烷偶联剂等不仅在国内市场上鹤立鸡群，在国际市场上也有相当的份额。随着清洁生产技术的日益普及和提高，合成技术的不断突破和创新，环保橡胶助剂将不断推出，从发展看，中国不仅是橡胶助剂的生产大国，也是重要的出口国。

湖北工业大学图书馆
01325129

参考文献

[1] 吕咏梅．橡胶助剂生产市场回顾与展望．橡胶助剂工业，2011，(1)：3.
[2] 张新民．许春华．中国橡胶助剂工业科技发展报告．北京：中国商业出版社，2009.

[3] 约翰・萨默 G 主编．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.

[4] 约翰・迪克 S 主编．橡胶技术配合与性能测试．游长江，贾德民等译．北京：化学工业出版社，2007.

[5] 许春华．以清洁生产为中心发展绿色橡胶助剂．橡塑技术与装备，2010，36（8）：16.

[6] 许春华．橡胶助剂行业．中国橡胶，2011，27（3）：5.

[7] 尹志刚，陈培同，钱恒玉．促进剂 M 的合成及其应用进展．合成橡胶工业，2007，30（5）：398-402.

[8] 杨建峰，孙军庆，李小年等．利用乙醇重整制氢进行硝基苯原位液相加氢合成苯胺．催化学报，2006，27（7）：559-561.

[9] 徐斌，蒋维东，何锡阳等．乙醇重整制氢对邻氯硝基苯的原位加氢合成邻氯苯胺的研究．四川大学学报，2009，46（4）：1111-1118.

[10] 许建华．橡胶助剂及其中间体清洁工艺技术进展．化工中间体，2006（7）：1.

[11] 黄吉武等．五氯硫酚的毒性研究．西安医科大学学报，1994，15（2）：159.

[12] 王晓波．塑解剂 PS 的应用研究．轮胎工业，2000，20（9）：539.

[13] 庄涛等．复合型橡胶塑解剂 HTA 在 NR 中的应用．轮胎工业，2008，28（4）：220.

[14] 刘燕生等．加工助剂 ZD-4 的加工特性及应用研究．轮胎工业，2003，23（4）：211.

[15] 方英．国内首例环保型橡胶填充油符合欧盟标准．橡胶助剂工业，2011（2）：56.

[16] 游长江，贾德民，曾幸荣．橡胶工业手册：试验与检验．第 3 版．北京：化学工业出版社，2012.

[17] 于清溪．橡胶原材料手册．第 2 版．北京：化学工业出版社，2007.

现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

《生胶及其共混物》
● 《橡胶助剂》
《橡胶补强填充剂》
《橡胶塑炼与混炼》
《橡胶压延与挤出》
《橡胶硫化》
《轮胎》
《橡胶制品与杂品》
《功能橡胶制品》
《橡胶分析与检验》

ISBN 978-7-122-14640-3
9 787122 146403 >
定价： 78.00元

www.cip.com.cn
读科技图书 上化工社网

销售分类建议：橡胶/高分子材料

[General Information]
书名=橡胶助剂
页数=407
SS号=13129912